

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

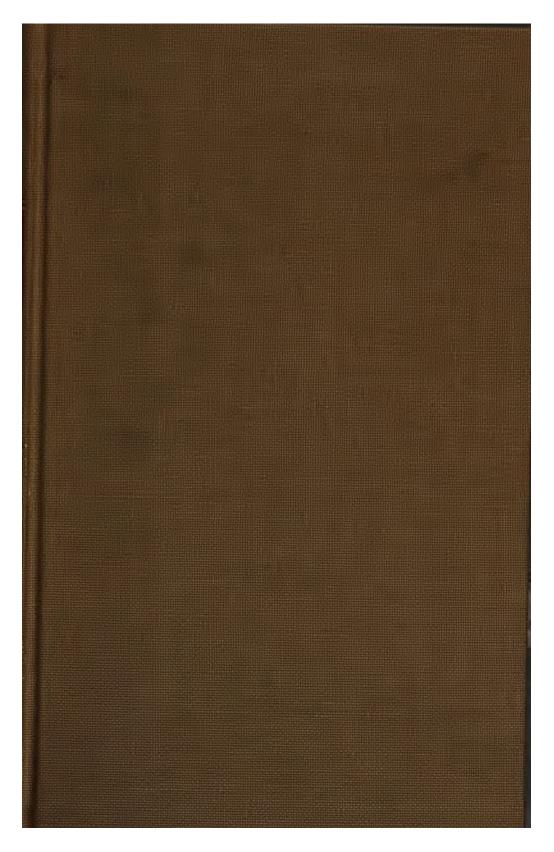
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Per. 1996 e. 572

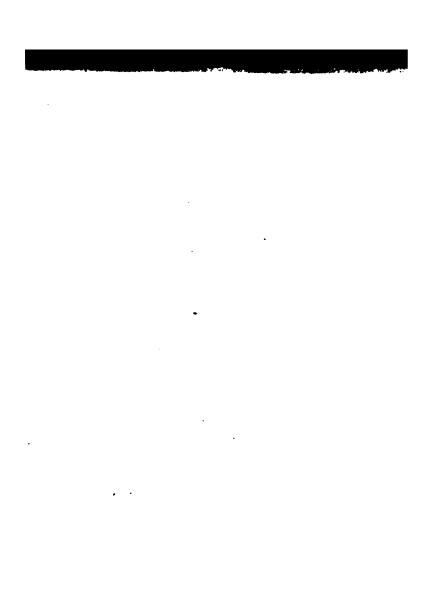












.

•



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1852

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. ARAGO, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT, REGNAULT.

Troisième Série.

TOME TRENTE-QUATRIÈME.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, Nº 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER, RUE DU JARDINET, Nº 12.

1852.





VARIS.

.

49/

ANNALES

DI

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

BECHERCHES

SUR

LA CONSTITUTION DE L'ATMOSPHÈRE,

PAR M. LEWY

Dans les instructions que l'Academie me fit l'honneur de me donner lors de mon départ pour l'Amérique du Sud, elle a bien voulu signaler l'intérêt que de nouvelles recherches sur la constitution de l'atmosphère auraient pour la science. M'étant occupé déjà antérieurement de ces mêmes recherches dans le travail sur la composition de l'air atmosphérique de la mer du Nord, sur l'air de Copenhague et sur l'air de la Guadeloupe, dont l'Académie me fit l'honneur de me charger en 1842, j'ai cru devoir consacrer à ces recherches le premier temps de mon séjour à Bogota.

Le Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui au jugement de l'Académie renferme les résultats d'une série de recherches sur la constitution de l'atmosphère, exécutées en France; dans la Nouvelle-Grenade; en mer, pendant la traversée du Havre à Sainte-Marthe, et depuis la côte jusqu'à 3193 mètres au-dessus du niveau de la mer.

MM. Dumas et Boussingault, dans leur beau Mémoire sur la véritable composition de l'air atmosphérique, ayant déjà discuté tous les travaux des chimistes et des physiciens qui jusqu'alors s'étaient occupés de ces recherches, je crois pouvoir me dispenser ici de faire l'historique de ces travaux. Il me reste à comparer mes résultats avec ceux obtenus par les savants qui, postérieurement, se sont occupés de recherches sur ces questions; ce que je ferai dans le cours de mon Mémoire.

Les analyses dont je vais avoir l'honneur d'entretenir l'Académie ont été exécutées par le nouveau procédé de MM. Regnault et J. Reiset (1), qui consiste, comme on le sait, à analyser l'air par les volumes. Pour mesurer les forces élastiques du gaz, je me suis servi d'un excellent cathétomètre construit par M. Perraux. Ce procédé, ainsi combiné, permet, comme MM. Regnault et Reiset l'ont du reste prévu, d'obtenir une précision plus grande que celle qui a été atteinte jusqu'à présent dans ce genre de recherches. Pour juger le degré de précision auquel on peut arriver, il suffit d'examiner les détails numériques des analyses, et l'on verra, en effet, que la différence la plus grande entre deux analyses faites sur le même échantillon d'air, ne s'est jamais élevée au-dessus de 1 100000; le plus souvent elle n'a été que de 1 100000.

Les divers échantillons d'air que j'ai soumis à l'analyse ont été recueillis dans des tubes à boules, effilés et ouverts aux deux bouts; ces tubes étaient de la capacité de 100 centimètres cubes environ. La prise d'air a été faite de la manière suivante : l'un des bouts de ces tubes était mis en communication, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un petit soufflet que je faisais mouvoir assez longtemps pour

⁽¹⁾ Recherches chimiques sur la respiration des animaux des diverses classes,; par MM. Regnault et J. Reiset. (Annales de Chimie et de Physique, 3º serie, tome XXVI, page 299.)

m'assurer que tout l'air contenu dans le tube était remplacé par l'air atmosphérique de l'endroit où je me trouvais, et en prenant, bien entendu, les précautions nécessaires pour éviter un mélange de l'air de la respiration avec l'air que je me proposais de soumettre à l'analyse: une fois la prise d'air faite, les tubes étaient immédiatement fermés à la lampe. Je n'ai pas besoin de dire que la fermeture des tubes se faisait en chaussant les bouts essiés à 5 ou 6 centimètres de leur ouverture. Comme les tubes étaient très-minces, je n'avais qu'à les placer un instant dans la slamme d'une petite lampe à alcool, ou même simplement dans la slamme d'une bougie. Le verre se ramollissait aussitôt; il ne restait plus qu'à essiler les tubes, et à m'assurer qu'ils étaient bien fermés.

Un grand nombre des échantillons d'air renfermés dans ces tubes, n'ayant été analysés que dix-huit à vingt mois après que l'air avait été recueilli, j'ai dû m'assurer d'abord si de l'air, ainsi conservé, n'était pas exposé à subir un changement dans sa composition.

J'analysai, à cet effet, de l'air atmosphérique de Paris, le même jour que je recueillais l'échantillon de l'air analysé deux années plus tard à Bogota, et en comparant les résultats de ces deux analyses faites sur le même air, à un très-grand intervalle de temps, je me suis assuré que la composition était restée exactement la même. Ainsi, bien que les analyses n'ont été faites que longtemps après que l'air avait été recueilli, il reste prouvé néanmoins que l'air n'a pas pu s'altérer, et que, par conséquent, le procédé employé pour recueillir les divers échantillons d'air était à l'abri de toute cause d'erreur.

Je diviserai en trois séries les analyses qui font l'objet de ce Mémoire:

- 1°. Analyse de l'air atmosphérique de la France;
- 2°. Analyse de l'air atmosphérique de l'océan Atlantique et de la mer des Antilles;

3°. Analyse de l'air atmosphérique de la Nouvelle-Grenade.

§I.—Analyses de l'air atmosphérique recueilli en France.

Les analyses de l'air atmosphérique de la France comprennent les analyses faites sur l'air de Paris et sur celui du Havre. Les prises d'air ont été faites dans des circonstances météorologiques très-différentes; aussi les résultats obtenus ne sont-ils point les mêmes dans les deux localités.

1°. L'air atmosphérique de Paris. — En prenant la moyenne de mes analyses sur l'air de Paris, on trouve que 10 000 volumes d'air atmosphérique renferment 5,144 d'acide carbonique, 2101,356 d'oxygène et 7893,500 d'azote; ces analyses ont été faites sur l'air atmosphérique recueilli le 6 septembre 1847. En comparant ces résultats, sous le rapport de l'oxygène et de l'azote, avec ceux obtenus par MM. Regnault et Reiset, et avec ceux de M. Doyère, expériences qui ont été faites à peu près à la même époque, et, par conséquent, dans les mêmes circonstances météorologiques, on verra que les nombres, comme on pouvait s'y attendre, s'accordent parfaitement entre eux.

Ces résultats dissèrent un peu de ceux qui résultent des expériences de MM. Dumas et Boussingault. La proportion d'oxygène obtenue est un peu plus forte. Ainsi, tandis que la moyenne des analyses de MM. Dumas et Boussingault ne donne que 208,026 sur 1000 d'air en volume, celle qui résulte de mes analyses en donne 210,135; la dissérence est donc de 2 sur 1000. Cette dissérence, comme on le voit, est extrêmement faible, et ne présente rien d'extraordinaire. Il sussit, en esset, de se rappeler que les expériences de MM. Dumas et Boussingault ont été faites en 1841; or les circonstances météorologiques n'étaient point les mêmes. Ces résultats viennent, du reste, à l'appui des observations faites par MM. Dumas et Boussingault sur l'air atmosphérique de Paris, par M. Stass sur l'air atmosphérique de

Bruxelles, et par moi sur celui de Copenhague; ils prouvent que les circonstances météorologiques ne laissent pas d'avoir une certaine influence sur la constitution de l'atmosphère.

Quant à l'acide carbonique, on voit que la moyenne de mes analyses faites sur l'air de Paris, recueilli le 6 septembre 1847, est de 5,144 pour 10 000 volumes d'air atmosphérique. C'est une quantité un peu supérieure à celle qui résulte des expériences que j'ai faites avec M. Boussingault en 1843; mais ces dernières expériences furent faites aux mois d'octobre et de novembre, et en consultant les Tables météorologiques de l'Observatoire de Paris, il est facile de s'assurer que l'état du ciel n'était pas le même à ces deux époques. Ainsi aux mois de septembre, octobre et novembre le temps était très-pluvieux, tandis qu'aux mois de juillet et d'août il n'a plu que très-rarement. Il est dès lors tout naturel qu'après un temps pluvieux prolongé pendant plusieurs semaines, la quantité d'acide carbonique soit un peu moins grande que celle contenue dans l'air après un temps de sécheresse prolongé. En comparant les expériences que nous fimes le 7 novembre 1843, avec celles exécutées sur l'air atmosphérique recueilli le 6 septembre 1847, on trouve que la différence entre les moyennes des résultats est de 0,921 sur 10000 volumes d'air.

2°. L'air atmosphérique du Havre. — En prenant la moyenne des analyses faites sur l'air du Havre, on trouve que 10000 volumes d'air renferment 3,588 d'acide carbonique, 2088,783 d'oxygène et 7907,629 d'azote; ces analyses ont été faites sur de l'air atmosphérique recueilli le 22 novembre 1847. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour l'air de Paris, on voit que les quantités d'acide carbonique et d'oxygène sont sensiblement plus faibles dans l'air atmosphérique du Havre que dans l'air de Paris; mais en examinant les détails des expériences, on voit aussi que les circonstances météorologiques n'étaient point les

mêmes. Au Havre, en esset, le temps était très-pluvieux; un fort orage avait eu lieu pendant la nuit, et il était tombé une grande quantité d'eau pendant toute la matinée, tandis qu'à Paris le temps était très-beau.

Ces résultats démontrent de nouveau l'influence des circonstances météorologiques sur la constitution de l'atmosphère; ils font voir qu'après un temps de pluie continue la quantité d'oxygène et d'acide carbonique est toujours un peu moindre qu'après un temps de sécheresse prolongé. Or ces résultats confirment parfaitement ceux obtenus dans les analyses précédentes, et ils prouvent de plus l'exactitude des belles expériences de Théodore de Saussure et de M. Thenard sur la détermination de l'acide carbonique atmosphérique. Voici les résultats des analyses:

Éléments numériques des expériences sur l'air atmosphérique de Paris.

L'air a été recueilli le 6 septembre 1847, à 12^h 30^m, près du Jardin des Plantes, et à 10 mètres environ au-dessus du sol.

Ciel nuageux.

Vent, ouest.

Température de l'air, 15°,5 centigrades.

Baromètre, o^m,75455; thermomètre du baromètre, 15 degrés centigrades.

Première expérience.

| | TUBES aux fils de platine. | GRAND TUBE OUVERL | TEMPÉRAT. de l'eau du manchon. | TEMPÉRAT. du mercure du baromètre. | BAROMÈTRE. |
|--|--|--|--|--|--|
| Air atmosphérique Après la potasse Mesuré de nouveau Air + hydrogène Après l'explosion | mm 440,00 440,00 440,00 440,00 470,00 | mm 234,86 234,78 240,24 513,18 293,54 | 15,35 15,35 15,40 15,40 15,40 | 15,00 15,00 15,25 15,25 15,50 | m 0,56215 0,56205 0,56155 0,56130 0,56105 |

On déduit de ces nombres :

Sur 10 000 vol. d'air atmosphér.

| Acide carbonique | 5,228 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2101,767 |
| Azote | 7893,005 |
| | 10000,000 |

Deuxième expérience.

| | TUBE aux fils de platine. | GRAND TUBE | TEMPÉRAT. de l'eau du manchon. | TEMPÉRAT. du . Mercure du baromètre. | BAROMÈTRE |
|--|---------------------------------|--|---|--|---|
| Air atmosphérique Après la potasse Mesuré de nouveau Air + hydrogène Après l'explosion | mm 440,00 440,00 440,00 440,00 | 341,12 340,94 345,88 637,32 351,04 | 15,25 15,25 15,65 15,65 15,65 | 15,00 15,00 15,50 15,50 15,50 | 0,56245 0,56240 0,56200 0,56190 0,56155 |

On déduit de ces nombres :

Sur 10 000 vol. d'air atmospher.

| Acide carbonique | 5,103 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2101,470 |
| Azote | 7893,427 |
| | 10000,000 |

Troisième expérience.

| | TUBE aux fils de platine. | GRAND TUBE OUVERL | TEMPÉRAT. de l'eau du manchon. | TEMPÉRAT. du mercure du baromètre. | BAROMËTRE. |
|--|--|---------------------------------------|---|---|--|
| Air atmosphérique Après la potasse Mesuré de nouveau Air + hydrogène Après l'explosion | mm 440,00 440,00 440,00 440,00 440,00 | mm 244,64 244,76 249,62 549,90 325,12 | 15,60 15,60 15,60 15,60 15,60 | 15,50 15,50 15,50 15,50 15,50 | m o,56135 o,56105 o,56090 o,56060 o,56015 |

On déduit de ces nombres:

Sur 10 000 vol. d'air atmosphér.

| Acide carbonique | 5, 102 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2100,831 |
| Azote | 7894,067 |
| , | 10000,000 |

En prenant la moyenne de ces trois expériences, on trouve:

Sur 10 000 volumes.

| Acide carbonique | 5,144 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2101,356 |
| Azote | 7893,500 |
| | 10000,000 |

pour la composition de l'air atmosphérique recueilli à Paris le 6 septembre 1847.

Éléments numériques des expériences sur l'air atmosphérique du Havre.

L'air a été recueilli le 22 novembre 1847, à 8^h 45^m du matin, à l'hôtel de l'Amirauté, sur le grand quai, et à 5 mètres au-dessus du sol.

La nuit précédente, un orage très-fort avait eu lieu; il était tombé une grande quantité d'eau pendant la nuit et toute la matinée, mais la pluie avait cessé un moment avant que la prise d'air éût lieu.

Ciel très-couvert.

Vent, ouest.

Température de l'air, 10 degrés centigrades.

Baromètre, o^m,75490; thermomètre du baromètre, 14 degrés centigrades.

(13)

Première expérience.

| · | TUBE aux fils de platine. | GRAND TUBE OUVOIT. | températ. de l'eau du manchon. | TEMPÉRAT. du mercure du baromètre. | BAROMĒTRE. |
|--|--|--|---|--|--|
| Air atmosphérique Après la potasse Mesuré de nouveau Air + hydrogène Après l'explosion | mm 440,00 440,00 440,00 440,00 | 278,34 278,30 283,18 565,96 319,78 | 15,20 15,20 15,35 15,35 15,35 | 15,00 15,00 15,00 15,00 15,00 | m 0,56325 0,56315 0,56290 0,56275 0,56250 |

On déduit de ces nombres :

Sur 10 000 vol. d'air atmosphér.

| Acide carbonique | 3,604 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2089,523 |
| Azote | 7906,873 |
| | 10000,000 |

Deuxième expérience.

| | TUBE aux fils de platine. | GRAND TUBE OUYORT. | TEMPÉRAT. de l'eau du manchon. | TEMPÉRAT. du mercure du baromètre. | BAROMÈTRE. |
|--|--|--|---|--|--|
| Air atmosphérique Après la potasse Mesuré de nouveau Air + hydrogène Après l'explosion | mm 440,00 440,00 440,00 440,00 | 254,44 254,46 258,16 580,10 350,36 | 15,60 15,60 15,70 15,70 15,70 | 15,50 15,50 15,50 15,50 15,50 15,50 | m 0,56240 0,56225 0,56210 0,56190 0,56175 |

On déduit de ces nombres:

Sur 10 000 vol. d'air atmosphér.

| Acide carbonique | 3,575 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2088,011 |
| Azote | 7908,414 |
| | 10000,000 |

Troisième expérience.

| | TUBE aux fils de platine. | GRAND TUBE | TEMPÉRAT. de l'eau du manchon. | TEMPÉRAT. du mercure du baromètre. | BAROMÈTRE |
|-------------------|---------------------------------|--------------|---|--|--------------|
| Air atmosphérique | mm 440,00 | mm 226,92 | 15,65 | 15,50 | т 0,56одо |
| Après la potasse | | 226,90 | 15,65 | 15,50 | 0,56080 |
| Mesuré de nouveau | 440,00 | 232,54 | 15,65 | 15,50 | 0,56050 |
| Air + hydrogène | 440,00 | 494,98 | 15,65 | 15,50 | 0,56045 |
| Après l'explosion | 440,00 | 282,04 | 15,65 | 15,50 | 0,56045 |
| | | | | | |

On déduit de ces nombres :

Sur 10 000 vol. d'air atmosphér.

| Acide carbonique | 3,586 |
|------------------|-----------|
| Oxygène | 2088,814 |
| Azote | 7907,600 |
| | 10000,000 |

En prenant la moyenne de ces trois expériences, on trouve:

| Sur | 10 000 volume |
|------------------|---------------|
| Acide carbonique | 3,588 |
| Oxygène | 2088,783 |
| Azote | 7907,629 |
| | 10000.000 |

pour la composition de l'air atmosphérique recueilli au Havre le 22 novembre 1847.

§ II. — Analyses de l'air atmosphérique recueilli sur l'océan Atlantique et sur la mer des Antilles.

En prenant la moyenne de toutes les analyses faites sur l'air atmosphérique de la mer, on trouve que 10 000 volumes d'air renferment 4,630 d'acide carbonique, 2102,750 d'oxygène et 7892,620 d'azote; mais en examinant les détails des expériences, on ne tarde pas à s'apercevoir que l'air

recueilli le jour est sensiblement plus riche en acide carbonique et en oxygène que l'air recueilli la nuit. Ainsi, en divisant en deux parties les séries de ces analyses, et en prenant la moyenne sur chaque série, on trouve que 10000 volumes d'air, recueillis sur l'océan Atlantique, renferment:

| | Le jour. | La nuit. |
|------------------|-----------|----------------|
| Acide carbonique | 5,299 | 3,459 |
| Oxygène | 2105,801 | 2097,412 |
| Azote | 7888,900 | 7899,129 |
| Volumes | 10000,000 | Vol. 10000,000 |

Or il suffit de jeter un coup d'œil sur le tableau des analyses, pour reconnaître que cette augmentation d'acide carbonique et d'oxygène dans l'air atmosphérique de la mer devient de plus en plus sensible à mesure qu'on s'éloigne des côtes. Il est donc impossible d'attribuer cette différence à une erreur d'analyse. En prenant pour terme de comparaison les échantillons de l'air atmosphérique recueilli sur l'océan Atlantique, le même jour, par le même vent et à plus de 400 lieues de distance des côtes, et en prenant la moyenne des analyses sur chacun de ces échantillons, nous trouvons:

| | A 3 ^h du matin. | A 3 ^h du soir. |
|------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Acide carbonique | 3,346 | 5,420 |
| Oxygène | 2096,139 | 2106,099 |
| Azote | 7900,515 | 7888,481 |
| Volumes | 000,0001 | Vol. 10000,000 |

La différence est donc de 2,074 pour l'acide carbonique, et de 9,960 pour l'oxygène sur 10000 volumes d'air. Or, il est impossible d'attribuer cette différence au procédé d'analyse; car, en examinant les détails numériques des expériences, on voit que la différence la plus grande entre deux analyses faites sur le même échantillon d'air ne s'est jamais élevée à 1000. Cette différence doit donc nécessairement

provenir d'une variation réelle dans la composition de l'air atmosphérique de la mer; variation que j'ai déjà eu occasion de constater dans mes recherches antérieures sur la composition de l'air atmosphérique de la mer du Nord.

On arrivera, il me semble, assez facilement à se rendre compte de cette variation, en se rappelant que la composition de l'air que l'eau de la mer tient en dissolution est bien différente de celui de l'atmosphère. Il résulte, en effet, de mes expériences sur ce sujet, que l'air tenu en dissolution dans l'eau de la mer renferme plus d'acide carbonique et plus d'oxygène que l'air atmosphérique normal; 10000 volumes de l'air extrait de l'eau de la mer renferment 1200,0 à 1940 d'acide carbonique et 3250,0 à 3440 d'oxygène. Or, pendant le jour, la surface de la mer se trouvant échauffée par les rayons solaires, une partie du gaz tenu en dissolution doit nécessairement se dégager, et, par suite, être mêlé avec les couches atmosphériques en contact avec la surface: pendant la nuit, au contraire, cette influence n'a pas lieu. Il me paraît dès lors tout naturel d'attribuer à cette cause la différence de composition observée entre l'air atmosphérique de la mer recueilli le jour, et celui recueilli pendant la nuit; et il est aisé de comprendre que cette différence doit être plus sensible et plus facile à constater, en opérant sur de l'air recueilli à de très-grandes distances du continent, qu'en opérant sur de l'air plus près des côtes, et, par conséquent, plus exposé à se mélanger avec l'air de la terre.

Voici maintenant le tableau des expériences :

| ==== | - | | . 1 = = = = = | == | == | | | | == | _ | _ | - | |
|--------------------------|-------------------------------|---|--------------------------|--------------------|------------------------------------|--|------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| | SWOILVALL | | | etait tres-lort. | Nous étions à 54 lienes de Madera. | Nous étions à 30 lieues au sud du tropique. | | | La mer était très-phosphorescente. | Nous étions à 18 lieues de la Mar- tinique. | Nous étions à 45 lieues de Curação. | Nous étions à 13 lienes de Santa- | |
| IE DE TROIS | LON D'AIR. | Oxygène Arote pour 10 000 pour 10 000 d'air d'air en volumes | 2105,170 7839,919 | 2096,321 7900,341 | 2105,945 7888,558 | 2106,030 7888,199 | 2096, 139 7900, 515 | 7888,481 | 2096,074 7900,538 | 2105,889 7888,823 | 7889,221 | 2105,789 7889,068 | 7885, 119 |
| T LA MOYENNE ANALYSES | SUR CHAQUE ÉCHANTILLON D'AIR. | Ac. carbon. Oxygène pour 10 600 pour 10 000 d'air . d'air en volumes | | | 2,005,045 | 2106,030 | 2096, 139 | 5,420 2106,099 7888,481 | | | 2105,686 7889,221 | 2105,789 | 2101,114 7885,119 |
| EN PRESANT | | Ac. carbon. pour 10 600 d'air . en volumes | 4,881 | 3,338 | 5,497 | 5,771 | 3,346 | 5,410 | 3,388 | 5,288 | 5,093 | 5,143 | 3,767 |
| - 9 10 | TANCES | conti- nent. | lleues 55 | 120 | 130 | 004 | 435 | 413 | 3,0 | 8 | 8 | 15 | 1 à 2 |
| | TUDE | ouest de Paris. | 10. 5 | 13. 0 | 20.35 | 39.0 | 41.3 | (2.25 | 43.35 | 64.28 | 70. 4 | 76. 0 | त स् |
| | LATITUDE | nord. | 47.30 | 42.00 | 35.4o | 5 | 21.45 | 91.9 | | 6).51 | 14.6 | 13. 5 | |
| | CIRCONSTANCES | météorologiques | Ciel nuageux 47.30 | Ciel découv. 47.00 | Un peu nuag. 35.40 20.35 | Ciel découv. 22. | Ciel découv. 21.45 41. | Un peu nuag. 21. 9 | Ciel découv. 20.35 | Ciel découv. 15.49 | Ciel découv. 14. | Ciel décour. 12. | Ciel découv. |
| | | | E. S. E. Bonne brise. | N. O. | N. E. Brise falble. | N. E. | E. Jolie brise. | E. | F. | | E. | N. E. | ш |
| | RATURE | de Peau. | | | 9,81 | 23,8 | | 24,5 | : | 27,0 | 27,2 | 25,5 | : |
| , and a | | de l'air. | 16,0 | 13,0 | 17,5 | 23,0 | 21,5 | 24,0 | 22,0 | 27,2 | 27,0 | 25,5 | 0,4 |
| | HEURES | la journée. | 11.30 m. | 3. о т. | га. 15 m. | .3.0 8. | 3. о ш. | 3.08. | 3. о т. | I. 0 8. | 2.15 8. | 12.30 m. | 3. o m. |
| | JOURS. | 1847. | ı déc. | 4 déc. | 8 déc. | 17 déc. | 18 déc. | r8 déc. | 19 déc. | 26 déc. | 28 déc. | 30 déc. 12.30 | 31 déc. |

§ III.— Analy ses de l'air atmosphérique recueilli dans la Nouvelle-Grenade.

Pour faire mieux apprécier les résultats des analyses faites sur l'air atmosphérique de la Nouvelle-Grenade, je diviserai en deux parties la série de ces analyses. Dans la première, je réunirai les analyses exécutées sur les échantillons de l'air atmosphérique requeillis en traversant l'intérieur du pays, depuis les côtes de Santa-Marta jusqu'à la hauteur de 3193 mètres au-dessus du niveau de la mer; la seconde comprendra les analyses de l'air atmosphérique de Bogota.

I. L'air atmosphérique recueilli sur le trajet de Santa-Marta à Monserrate, depuis le niveau de la mer jusqu'à 3193 mètres de hauteur. — En examinant le tableau des analyses, on verra que les différents échantillons de l'air atmosphérique, recueillis dans diverses localités de l'Amérique du Sud, présentent exactement la même composition que l'air atmosphérique de l'Europe. En Amérique, comme en Europe, les variations ne sont que très-faibles et ne se manifestent qu'avec les changements météorologiques; mais, comme on devait s'y attendre, elles sont plus faciles à constater dans le nouveau monde que dans l'ancien, à cause des saisons plus uniformes.

En comparant les analyses de l'air atmosphérique recueilli au niveau de la mer avec celles de l'intérieur des terres, et avec celles exécutées sur de l'air atmosphérique recueilli à 3193 mètres de hauteur, on ne voit pas des différences trèssensibles dans les résultats obtenus. Ces différences se confondent avec celles obtenues en Europe dans les mêmes circonstances. En prenant la moyenne des expériences exécutées dansonze localités différentes dans la Nouvelle-Grenade, nous trouvons que 10000 volumes d'air atmosphérique normal renferment 4,008 d'acide carbonique, 2101,435 d'oxygène et 7894,557 d'azote. C'est là sensiblement les mêmes proportions que celles trouvées pour l'air atmosphérique normal dans les diverses localités en Europe.

L'acide carbonique se montre cependant un peu plus élevé dans l'air atmosphérique recueilli à de grandes hauteurs qu'au niveau de la mer. Ce fait vient, du reste, à l'appui des observations intéressantes faites par Théodore de Saussure sur les montagnes calcaires du Jura et de Salève, à trois lieues de Chambéry.

Nous venons de résumer les résultats obtenus dans les analyses de l'air atmosphérique normal; examinons maintenant les résultats que nous avons obtenus dans les analyses de l'air atmosphérique anormal.

De temps en temps, une ou deux fois par an, on trouve dans l'air de la Nouvelle-Grenade des proportions d'acide carbonique extraordinaires qui coïncident avec une diminution d'oxygène facile à apprécier, et qui, par conséquent, altèrent la constitution de l'atmosphère d'une manière trèsprononcée.

Il suffira d'un coup d'œil jeté sur le tableau des analyses pour reconnaître que l'air atmosphérique recueilli à Ambalema, à Esperanza et à Santa-Ana se trouve être de l'air anormal, ou de l'air atmosphérique altéré par une cause quelconque.

Nous voyons, en effet, que 10 000 volumes d'air atmosphérique renferment:

| | A Ambalema. | A Esperanza. | A Santa-Ana: |
|------------------|-------------|--------------|--------------|
| Acide carbonique | 11,203 | 24,475 | 12,333 |
| Oxygène | 2054,833 | 2033,075 | 2054,479 |
| Azote | 7933,964 | 7942,450 | 7933, 188 |
| Volumes | 10000,000 | 10000,000 | 10000,000 |

En examinant ces chiffres, il est facile de s'apercevoir que l'air atmosphérique, recueilli dans ces trois localités, a dû être altéré par une cause quelconque, qu'on ne saurait attribuer à des changements météorologiques.

La cause à laquelle on peut attribuer ces altérations me Paraît être la suivante : dans la Nouvelle-Grenade, comme dans beaucoup de parties du nouveau monde, on a l'habitude de défricher les terres à deux époques de l'année; ces défrichements se font toujours en abattant les bois au commencement des saisons sèches. Le bois, ainsi coupé, reste exposé au soleil aussi longtemps que dure la sécheresse, pendant trois mois environ; au bout de ce temps, il est assez sec pour pouvoir être brûlé. On y met le feu quelques jours avant que la saison des pluies commence, et on le laisse brûler jusqu'à ce que le feu s'éteigne de lui-même.

Ces incendies, qu'on appelle dans le pays las quemas, se continuent pendant plusieurs jours de suite; ils se font dans des endroits très-rapprochés les uns des autres, et sur toute la surface du pays, par conséquent sur une étendue de terrain très-considérable. La plus forte de ces quemas a lieu pendant le mois d'août et au commencement de septembre; celle qui correspond à la fin de février et au commencement de mars est beaucoup moins importante.

Ces combustions immenses doivent nécessairement produire des altérations sur la constitution de l'atmosphère; les rapports entre l'oxygène et l'acide carbonique s'en trouvent, en effet, très-modifiés.

En comparant les résultats des analyses de l'air de Santa-Ana avec ceux que nous avons obtenus dans les analyses de l'Esperanza, on voit des différences très-considérables. La moyenne des analyses de Santa-Ana nous donne 12,333 d'acide carbonique, 2054,479 d'oxygène et 7933,188 d'azote pour 10000 volumes d'air; tandis que la moyenne des analyses de l'Esperanza nous donne 24,475 d'acide carbonique, 2033,075 d'oxygène et 7942,450 d'azote pour le même volume d'air. Cependant les deux échantillons d'air ont été recueillis le même jour, et les deux localités se trouvent à très-peu de distance l'une de l'autre. D'où provient cette différence dans la composition de l'atmosphère? Estelle due à ce que dans une de ces localités las quemas étaient plus fortes, ou peut-être plus près du lieu où l'air a été re-

cueilli que dans l'autre? Que l'intensité du vent était plus forte dans un endroit que dans l'autre? Ou bien cette différence tient-elle à l'heure à laquelle la prise d'air a eu lieu? A Santa-Ana, l'air a été recueilli à 1^h 30^m de l'après-midi; à l'Esperanza, il n'a été recueilli qu'à 6^h 15^m du soir, par conséquent après le coucher du soleil. Or nous savons par les belles expériences de Inges-Housz, de Sennebier, de Théodore de Saussure, et plus récemment par celles de M. Boussingault, que la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux ne s'opère que sous l'influence de la lumière solaire. On conçoit dès lors que cette influence n'existant pas, l'air atmosphérique puisse varier dans sa composition; l'air recueilli le jour doit contenir moins d'acide carbonique et un peu plus d'oxygène que l'air recueilli la nuit. D'un autre côté, la Nouvelle-Grenade étant un pays très-volcanique, il se pourrait aussi que la dissérence qui existe entre la proportion d'acide carbonique était due aux volcans qui laissent dégager, comme on le sait, souvent et par intervalle, des quantités considérables d'acide carbonique.

Voici le tableau des analyses:

| Monserrate 3193 8 juill. | 998 | : | 396 | Ambalema 282 5 août. | Honda 242 29 mars | Rio-Magdalena, 3 mars | Santa-Marta o 25 janv. Mompox 38 7 fevr. Rio-Magdalena 18 fevr. |
|--|--|--|---|--|---|---|---|
| juill. 11.30 m. 0,52525 | | 1.45 s. 0,68025 | 6.15 5. 0,72970 | 5 août. 12.30 m. 0,73965 | 3. o m. 0,74205 | 2.45 m. 0,75540 | 1.2. o m. 0,76260 3.25 s. 0,75950 4.30 s. 0,75950 |
| 9.0 | 26.0 | 26.5 | 26.5 | 29.5 | 26.5 | 26.0 | 31.0 31.5 29.5 |
| 9.0 S. S. E. | 27.5 E. | 24.5 E. | 26.5 E, S. E. | 30.0 E | 26.0 Calme | 24.5 E | 31.5 E. N. E. 29.5 E. |
| Découv. Couvert. | Découv. | Couvert. | Découv. | Découv. | Trcouv | Couvert. | Découv. Découv Nuageux |
| 5,215 | 12,333 | 3,068 | 24,455 | 11,203 | 3,226 | 4,554 | 4,616 3,147 3,259 |
| 2103,196 | 2054,479 7933,188 | 2099,691 7897,241 | 2033,075 7942,450 | 2054,833 7933,964 | 2099,237,7897,537 | 2099,826 | 2102,379 7893,005 2104,936 7891,917 2103,222 7893,519 |
| 2103,196 7891,810 | | | | | | -895,620 | |
| Peu de temps après la prise d'air, une pluis | Vent très-faible. On brûlait les bois partout dans les environs. | Les jours précédents ainsi que le jour de la prise d'air, il avait beaucoup plu, mais an mo- ment ou l'air a été recueilli la pluie venait de cesser. | heaucoup de fumée. Vent tués-faible; on brûlait les bois pariout dans les environs, et l'air était chargé de nuages | édairs so succédalent son internation. Yent très-faible. l'emps superle ; mais le dan- leur était sufcennte. Il clait le temps de l.s. ourans, On britiait les bois partout dans les en- virons, et la velle un incendid avait en lieu qui avait fait disparatre près de 30 maisons, tontes de paille. Le jour même ou l'air a éte pris, l'in- cendie n'était pas encore étain, les fonds de maisons britiaient, encore, et il s'en echappait | ceucius. La acuiperatire de l'eau de la maisda- lena était a ce moment de 8½ centiferades. La journée avait été très-belle ; mais vers 8 h, du soit, il commençait à picuvoir, et la piate avait continue presque sans interruption. Jus- qu'au moment où l'ur a été recoreilli. L'almo- chère dest l'est-brevie de difference de la con- chère dest l'est-brevie de difference de la con- | 4,554 2099,826 7895,620 daina éatit e emment de 30°,0, L'hiver des tropiques arait commencé le 37 ferrier, el depuis il pleurait presque tous les Jours. Nous étions à un jour de distance de San-Pabio. L'atmosphère était chargée de beaucoup d'électificité, on voyait à poire quelques étoiles, et les échires se succédaient sans interroptour. Le vent était trés-faible. Il avait beaucoup plu pendant jour le journée ainsi que les jours pré- | |

- II. L'air atmosphérique de Bogota. Ces analyses ont été exécutées au moment même où l'air était recueilli, et les expériences ont été faites pendant huit mois de l'année. Les résultats de ces analyses nous présentent un double intérêt.
- 1°. Comme Bogota se trouve placé à une hauteur de 2645 mètres dans une région voisine de l'équateur, les analyses exécutées dans cette localité nous offrent un terme de comparaison avec celles faites sur les hautes montagnes des Alpes.
- 2°. Les analyses ayant été faites au moment même où l'air était recueilli, elles nous offrent de plus un moyen de vérification avec celles exécutées sur de l'air conservé pendant plusieurs mois dans les tubes qui servaient à le recueillir.

Il suffira d'un coup d'œil jeté sur le tableau des analyses pour reconnaître qu'à Bogota, comme dans les localités précédentes, nous avons encore une distinction à faire entre l'air normal et l'air anormal.

Nous avons déjà fait voir, par les expériences antérieures, que l'air normal présente sensiblement la même composition partout; les nombreuses analyses de l'air atmosphérique de Bogota viennent encore à l'appui de ces résultats. Les variations se manifestent avec les changements météorologiques, mais ces variations, bien que plus faciles à constater, ne sont point cependant supérieures à celles que nous avons trouvées en Europe sur de l'air pris dans les mêmes circonstances.

En partageant en deux les analyses de l'air normal de Bogota, et en comparant celles exécutées par un ciel couvert et pendant la saison des pluies, avec celles qui ont été faites par un ciel découvert et pendant la belle saison, nous trouvons, en moyenne, que 10 000 volumes d'air atmosphérique renferment:

| | iel couvert et pend son des pluies. | . Par un ciel découvert et pend. la belle saison. |
|------------------|--|---|
| Acide carbonique | 3,822 | 4,573 |
| Oxygène | 2099,542 | 2102,195 |
| Azote | 7896,636 | 7893,232 |
| Volumes | 10000,000 | Vol. 10000,000 |

La différence qui existe entre l'air atmosphérique des deux saisons est donc, en moyenne, de 0,751 pour l'acide carbonique, et de 2,653 pour l'oxygène, pour 10000 volumes d'air.

En prenant le maximum et le minimum des résultats obtenus dans les analyses exécutées pendant les deux saisons, nous trouvons:

| | Pour | Pour |
|------------------|--------------------|----------------------|
| 16 | a saison des pluie | es. la belle saison. |
| Acide carbonique | 3,609 | 5,043 |
| Oxygène | 2099,032 | 2103,199 |
| Azote | 7897,359 | 7891,758 |
| Volumes | 10000,000 | Vol. 10000,000 |

La plus grande différence est donc de 1,434 pour l'acide carbonique, et de 4,167 pour l'oxygène. Ces différences sont sensiblement les mêmes que celles que j'ai trouvées entre l'air atmosphérique de Paris et l'air atmosphérique du Havre, analysés dans des circonstances météorologiques correspondantes aux deux saisons de Bogota. Ainsi, même en prenant pour terme de comparaison les nombres extrêmes, nous voyons que les variations sont toujours trèsfaibles lorsque l'air sur lequel on opère est de l'air atmosphérique normal.

En opérant sur de l'air anormal, les variations, comme on pouvait s'y attendre, deviennent, au contraire, plus prononcées. Il est facile de s'en assurer en examinant le tableau des analyses.

Nous voyons, en effet, que l'air atmosphérique anormal de Bogota renferme des quantités très-variables d'acide car-

bonique et d'oxygène; cependant les différences de ce dernier sont moins considérables. Ainsi le maximum d'acide carbonique trouvé est de 49,043 sur 10 000 volumes d'air; le minimum est de 6,178. La plus grande proportion d'oxygène est de 2103,197 pour 10 000 volumes d'air, et la plus petite proportion est de 2096,629 pour le même volume d'air. Pour l'acide carbonique, les variations, comme on le voit, sont très-considérables.

Le résultat le plus remarquable de ces analyses, c'est qu'en opérant sur de l'air anormal du plateau de Bogota, les variations sont beaucoup plus fortes qu'en opérant sur de l'air anormal de la tierra caliente. Les différences s'observent surtout sur l'acide carbonique; pour l'oxygène, elles sont beaucoup plus faibles. Ces différences proviennent peut-être de l'influence des volcans qui, à Bogota, se trouvent seulement à trois ou quatre heures de distance; mais, d'un autre côté, l'activité plus ou moins grande de la lumière solaire doit certainement aussi avoir une grande influence. Il est facile de comprendre, il me semble, qu'en tierra caliente, où la température, comme on le sait, est bien plus élevée qu'à Bogota, la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux doit s'opérer Plus facilement et plus promptement que sur les plateaux qui se trouvent à de grandes hauteurs au-dessus du niveau de la mer.

Voici le tableau des analyses :

(26)

Tableau des analyses exécutées sur l'air atmos

| DATE des observations. 1850. | HEURES des Observations. | CIRCONSTANCES Elétéorologiques. | BAROMÈTRE. | THERMOMÈTRE du baromètro. | THERMOMÈTRI de l'air extérieu |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 7 ma.s | h m 11.30 du mat | Ciel découvert. | m o,5598o | 15,0 | 18,0 |
| 12 avril | 9.45 du mat. | Ciel couvert. | 0,56260 | 14,5 | 15,5 |
| 8 mai | 11.30 du mat. | Ciel couvert. | 0,56155 | 14,5 | 16,0 |
| 9 mai | 9.30 du mat. | Ciel couvert. | 0,56285 | 15,0 | 16,5 |
| 15 juin | 10. o du mat. | Ciel couvert. | 0,56290 | 15,0 | 16,5 |
| 24 juillet | 11.25 du mat. | Ciel découvert. | 0, 56 275 | 15,0 | 17,5 |
| 19 aoút | 11.20 du mat. | Ciel nuageux. | 0 ,56300 | 15,0 | 17,5 |
| 23 août | 11. o du mat. | Ciel découvert. | 0,56280 | 15,0 | 17,5 |
| 1er sept | 9.15 d u mat. | Ciel nuageux | 0,56305 | 14,5 | 16,5 |
| 2 septemb. | o. o du mat. | Ciel découvert. | 0,56270 | 14,0 | 13,0 |
| 2 septemb. | 3. o du mat. | Ciel nuageux. | 0,56195 | 14,0 | 12,5 |
| 2 septemb. | 4.10 du soir | Ciel nuageux. | 0,56065 | 15,5 | 18,5 |
| 3 septemb. | 9. o du mat. | Ciel découvert. | 0,56320 | 14,5 | i6,5 |
| 3 septemb. | 4.30 du soir. | Ciel nuageux. | 0,56075 | 15,5 | 19,0 |
| 3 septemb. | 4.30 du soir. | Ciel nuageux. | 0,56075 | 15,5 | 19,0 |
| 4 septemb. | 3. o du soir. | Ciel nuageux. | o,56₀ 3 o | 15;0 | 18,5 |
| 4 septemb. | 5. o du soir. | Ciel couvert. | o,56o 8 5 | 15,0 | 16,5 |
| 8 septemb. | 9.30 du mat. | Ciel nuageux. | 0,56345 | 15,0 | · 16,5 |
| 9 septemb. | 4. o du soir. | Ciel nuageux. | 0,55950 | 16,0 | 19,0 |
| 10 septemb. | 1.10 du soir. | Ciel découvert. | 0,56090 | 15,5 | 19,5 |
| 12 septemb. | 10. o du mat. | Ciel nuageux. | 0,56310 | 15,0 | 17,0 |
| 3 octobre . | 9.15 du mat. | Ciel nuageux. | ი,56305 | 14,5 | 16,5 |

(2645 mètres au-dessus du niveau de le mer).

| rol. | pour 10 000 vol. d'air. | OBSERVATIONS |
|--------------|-------------------------------|---|
| ,59 9 | ;894,o3 ₇ | Le temps était très-beau. |
| 382 | 7895,954 | Il avait plu tous les jours précédents. |
| 3 32 | , 1897,359 | Le temps était pluvieux. |
| 3 50 | 7896,926 | Le temps était pluvieux. |
| ,506 | 7896,302 | Il pleuvalt beaucoup moins. |
| ,765 | 7893,986 | Le temps était devenu heau. |
| 411 | 7893,546 | · |
| 826 | 7893,362 | Le temps était très-beau . |
| | 7891,388 |) |
| 700 | 7 890, 651 | |
| - 1 | 7887,080 | pente de la montagne. L'atmosphère paraissait très-lourde, et hearconn de |
| _ ! | 7879,949 | personnes sentalent une espèce de malaise qu'elles ne pouvaient pas expliquer, mais qui les empéchait de respirer aussi librement que de coutume. Piusieurs personnes avaient cru voir qu'il pieuvait dans la plaine de Bogota; en voyant la plaine de loin, on aurait pu le croire en effet; mais je me suis assuré le jour suivant, qu'il n'avait plu dans aucun des environs de la ville. Je suppose que les nuages qu'on prenait pour de la pluie détaint des cirrus trabasonis, qui par jeur apparagnes sus de la pluie. |
| 770 | 7882,171 | gota; en voyant la plaine de foin, on aurait pu le croire en ellet; mais je; me suis assuré le jour suivant, qu'il n'avait plu dans aucun des envi- |
| | 7847,858 | valent tromper les personnes qui ne s'y connaissaient point, et qui en réalité |
| 97 | 7847 .760 | / pleuvoir. |
| | 7883,8±2 | Immédiatement après la prise d'air, une pluie averse qu'on appelle dans le pays un accaceno vuente, venait de tomber. Depuis plus de trois mois il n'était point tombé d'eau. ce qui est très-rare à Bogota. L'anaiyse qui suit a été faite sur de l'air pris immédiatement après le grand aguacero qu |
| | 7890,997 | avait dure pres de deux neures. |
| 97 | 7 88 5,074) | |
| - 1 | 7889,406 | La saison des pluíes avait commencé, cependant il n'avait pas beaucoup plu jusqu'à présent à Bogota; mais à ce moment tous las quemas étaient finis, tant en Tierra Caliente que dans les environs de Bogota. Ainsi il |
| 99 | 7892,218 | plu jusqu'à présent à Bogota; mais à ce moment tous las quemas étalent inis, tant en tierra callente que dans les environs de Bogota. Ainsi il est permis de croire que la quantité énorme d'acide carbonique trouvée dans l'atmosphère les jours précédents doit provenir en grande partie de LAS OURNAS qui s'effectionnt en grande partie de l'AS OURNAS qui s'effectionnt en grande partie de l'AS OURNAS qui s'effectionnt en grande partie de l'AS OURNAS qui s'effectionnt en général deux fois par an tent en trapa- |
| 89 | 7892,602 | CALIENTE QU'en TIEBRA PRIA et en TIEBRA TEMPLADA. Blen que le temps de LAS QUEMAS VATIE un peu selon les localités et le temps plus ou moins sec, néanmoins c'est toulours pendant le mois d'août et au commencement de |
| 77 7 | 7°92,872 | septembre qu'elles ont lieu. |
| | | |

Essayons maintenant de résumer les résultats de ce travail, et d'en faire ressortir quelques considérations générales sur l'ensemble des expériences.

En examinant avec soin les tableaux des expériences, et en comparant les résultats obtenus dans ce travail avec ceux obtenus antérieurement, on voit que la constitution de l'atmosphère est à peu près la même dans le nouveau monde et dans l'ancien. On peut remarquer cependant que la composition de l'air n'est pas constante d'une manière absolue, qu'il existe des différences sensibles qui varient avec les circonstances météorologiques; mais on voit aussi que ces différences ne deviennent appréciables que quand l'analyse a été faite avec une grande précision à quelques dix-millièmes près.

On voit également que, dans le nouveau monde, où les saisons sont plus délimitées qu'en Europe, ces variations devienneut plus faciles à constater; que pendant la belle saison, l'air normal renferme toujours un peu plus d'oxygène et un peu plus d'acide carbonique que pendant la saison des pluies.

Il suit de là que la composition de l'air atmosphérique que nous respirons est, en Europe et dans le nouveau monde, sensiblement le même, quant au rapport entre l'oxygène et l'azote, soit qu'on le prenne au bord de la mer, soit qu'on le prenne à 3000 mètres de hauteur. On ne trouve de différence que dans la quantité d'acide carbonique, laquelle paraît plus élevée sur les hautes montagnes que dans les vallées et sur le bord de la mer.

Quant aux analyses de l'air atmosphérique recueilli sur la mer, elles ont donné un résultat bien intéressant. Pendant le jour, cet air renferme constamment un peu plus d'oxygène et un peu plus d'acide carbonique que pendant la nuit; à mesure qu'on s'éloigne des côtes, cette dissérence devient plus sensible, et elle est due probablement aux rayons solaires, qui, échaussant la surface de la mer pendant le jour, sont dégager une partie du gaz que l'eau de la mer tient en dissolution.

Les analyses de l'air anormal de la Nouvelle-Grenade nous présentent, d'un autre côté, des résultats non moins intéressants. Nous voyons, en effet, que le grand nombre de volcans existants dans le nouveau monde, et les défrichements qui se font dans ce pays chaque année, peuvent causer des altérations très-sensibles sur la constitution de l'atmosphère. C'est pendant la durée des grands désrichements, en effet, que l'atmosphère éprouve ces changements extraordinaires dans sa composition. Ces défrichements, qui s'opèrent par des incendies énormes qu'on appelle dans le pays las quemas, produisent des quantités considérables d'acide carbonique qui, se mêlant à l'atmosphère, en altère la composition. La proportion d'acide carbonique que i'ai trouvée dans cet air s'élève, dans quelques analyses, jusqu'à 49 pour 10000 volumes d'air; elle est, par conséquent, dix à onze fois plus grande que dans l'air normal.

D'un autre côté, l'air anormal du plateau de Bogota présente quelquefois une quantité d'acide carbonique bien plus grande que l'air anormal de la tierra caliente. Nous avons expliqué cette dissérence par l'existence des volcans qui se trouvent à peu de distance de Bogota, et aussi par l'influence de la lumière solaire plus ou moins active. On conçoit, en esset, qu'en tierra caliente, où la température est trèsélevée, la décomposition de l'acide carbonique par les parties vertes des végétaux doit s'opérer d'une manière bien plus rapide que sur le plateau de Bogota, où la température; comme on le sait, n'est que de 14 à 18 degrés centigrades.

En voyant cette quantité énorme d'acide carbonique apparaître ainsi de temps en temps dans l'air du nouveau monde, en considérant le grand nombre de volcans qui existent dans ce pays, et qui en exhalent, comme on sait, une quantité considérable, il sera peut-être permis de croire qu'une partie de l'acide carbonique de l'air leur est due, et qu'ils contribuent ainsi pour leur part à nourrir cette végétation des tropiques, si belle, si riche et si rapide dans son développement.

MEMOIRE SUR LES ACIDES ASPARTIQUE ET MALIQUE;

PAR M. L. PASTEUR.

1. Dans le dernier travail que j'ai eu l'honneur de sou mettre à l'Académie, j'ai annoncé, entre autres résultat que les acides malique et aspartique avaient la faculté d dévier le plan de polarisation des rayons lumineux, et qu'i transportaient cette propriété dans toutes leurs combinai sons salines. J'ai montré, d'autre part, que l'acide fuma rique naturel ou celui que l'on obtient par la distillation sèche de l'acide malique ne jouissait pas de cette propriété

Quelques jours avant la présentation de mon travail M. Dessaignes, habile chimiste de Vendôme, fit connaîtr à l'Académie la transformation du fumarate acide d'ammo niaque en acide aspartique.

Si l'on rapproche les résultats de M. Dessaignes et le miens, il semblerait que l'acide aspartique, substance doué de l'action rotatoire, peut être obtenu artificiellement l'aide du fumarate acide d'ammoniaque dénué de cette pro priété. Or on n'a jamais, jusqu'à ce jour, donné naissance par les procédés des laboratoires, à une substance ayan une action sur le plan de polarisation, en partant de com posés qui ne possédaient pas eux-mêmes cette faculté. J devais donc conclure que, très-probablement, l'acide aspartique de M. Dessaignes différait de l'acide aspartique naturel je veux dire de celui que fournit l'asparagine, par l'absenc de la propriété rotatoire moléculaire.

J'attachais tant d'importance à la constatation de ce fai et dans la prévision même des résultats que je vais avoi l'honneur de communiquer à l'Académie, que je me rendi immédiatement à Vendôme, où M. Dessaignes, avec un complaisance dont je lui exprime ici toute ma gratitude voulut bien partager avec moi la petite quantité d'acid aspartique qui lui restait encore. Dès mon retour à Paris je reconnus, en effet, que l'acide aspartique nouveau, dérive



nactif sur le plan de polarisation des rayons ait lui-mème inactif. Je dois me hater d'ajouter niste qui n'aurait pas considéré d'une manière orme cristalline et recherché comparativement rotatoire, aurait été conduit à la même appré-M. Dessaignes. Les deux acides aspartiques effet, la ressemblance la plus frappante entre propriétés chimiques.

séduisait le plus dans l'examen de la nouvelle était sa transformation en acide malique. Les ent, en effet, aujourd'hui qu'il est très-facile l'asparagine et de l'acide aspartique à l'acide je me suis assuré que l'acide malique, ainsi en tout point identique, sous le triple point que, cristallographique et optique, avec l'acide sorbier, des pommes, des raisins et du tabac. quant à l'acide aspartique nouveau, inactif sur lumière polarisée, exactement le même mode a servi à M. Piria pour obtenir l'acide malique asparagine, on le transforme en un acide maent inactif.

e de distinguer ces acides et leurs dérivés par uellement dans la science, en ajoutant seuleressions actif et inactif. Ainsi on dira: acide
f, acide aspartique actif; acide malique inactif, ique inactif. Cette nomenclature rend les faits
re juste et saillante. Elle se prête bien surtout
res ultérieures possibles et très-probables dans
dées. C'est dans la même prévision que j'ai
andonner les expressions acide lévoracémique,
racémique dont je me suis servi dans le travail
nnaître la constitution binaire de l'acide racéexpressions acide tartrique droit, acide tare me paraissent beaucoup plus convenables.
ude comparée des deux acides aspartiques actif

et inactif, et des deux acides maliques actif et inactif que le Mémoire actuel est consacré.

Acide aspartique actif.

2. L'asparagine, découverte en 1805 par M. Robiquet dans les Jeunes pousses d'asperge, trouvée plus tard dans les racines de diverses plantes et dans les tiges des légumineuses qui ont poussé dans l'obscurité, se présente en cristaux magnifiques. J'ai montré précédemment que la forme de ces cristaux jouissait de l'hémiédrie non superposable, accompagnée de la propriété rotatoire moléculaire. Sous diverses influences, l'asparagine, dont la formule chimique est

$$C^{6}$$
 H⁶Az²O⁶, 2 (HO) = C^{6} H⁴O⁶, Az²H⁴ + 2 (HO), Asparagine cristallisée.

se transforme en un acide particulier désigné sous le nom d'acide aspartique, et dont la formule est

Cet acide aspartique jouit de la propriété rotatoire. Je l'appellerai désormais acide aspartique actif.

Préparation. — Si l'on fait bouillir une solution d'asparagine en présence des alcalis ou des acides énergiques, une molécule d'eau se fixe sur une molécule d'asparagine, et celle-ci en même temps se transforme complétement en ammoniaque et en acide aspartique. Un moyen d'obtenir cet acide consiste à dissoudre l'asparagine dans l'acide chlorhydrique concentré, et à faire bouillir pendant une heure au plus. A la liqueur froide étendue d'eau, on ajoute de la craie ou du carbonate de magnésie tant qu'il y a effervescence. L'acide aspartique se dépose en partie, à l'état cristallisé, pendant la saturation.

Pouvoir rotatoire. — Dissous dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, cet acide exerce la rotation vers la gauche.

Il l'exerce, au contraire, à droite quand il est dissous dans les acides.

Solubilité. — J'ai rempli un tube d'acide aspartique cristallisé, puis j'ai ajouté de l'eau. La température de l'eau était 13 degrés. Elle est restée en contact avec les cristaux jusqu'au lendemain, dans un laboratoire spacieux, dont la température variait très-peu. La solution saturée, filtrée rapidement dans une capsule dont la tare était faite, pesait 15gr, 705. La température était de 11 degrés. On a évaporé au bain-marie, puis desséché à l'étuve à 100 degrés. Le poids d'acide aspartique fut égal à 0,043; d'où il résulte que 100 grammes d'eau à 11 degrés dissolvent 0,274 d'acide aspartique actif. En d'autres termes, 1 gramme d'acide aspartique actif exige 364 grammes d'eau à 11 degrés pour se dissoudre.

On trouve un résultat très-différent si l'on fait une dissolution chaude saturée d'acide actif, qu'on la laisse cristalliser par refroidissement, et qu'alors on détermine la quantité d'acide qu'elle renferme. J'ai trouvé ainsi que 100 grammes d'eau à 6 degrés dissolvent 0,430 d'acide actif. En d'autres termes, 1 gramme d'acide actif exige, dans ces circonstances, 232 grammes d'eau à 6 degrés pour se dissoudre. La différence des deux résultats provient de ce que, dans le dernier cas, il y a sursaturation.

Poids spécifique. — Le poids spécifique de l'acide actif, par rapport à l'alcool absolu à 12°,5, est égal à 2,0737. Cet alcool avait lui-même une densité égale à 0,80113 à

Ann. de Chim, et de Phys., 3º série, T XXXIV. (Janvier 1852.)

12°, 5. Il résulte de là que le poids spécifique de l'acide actif, par rapport à l'eau à 12°, 5, est égal à 1,6613.

Forme cristalline. — La forme cristalline de l'acide aspartique actif appartient au système du prisme droit rectangulaire. Elle est représentée, fig. 1, Pl. I. Les cristaux d'acide actif sont rarement assez nets pour que l'on puisse distinguer toutes les faces indiquées par la figure. Je les ai reconnues sur des cristaux limpides, en tables très-minces, obtenus en abandonnant à une évaporation lente une solution d'acide aspartique dans l'acide nitrique faible. Les cristaux sont, en général, fort petits, d'un aspect soyeux et micacé. Ce sont toujours des tables minces, rectangulaires, tronquées sur les angles. Leur profil est représenté fig. 2. Les cristaux complets sur lesquels j'ai reconnu toutes les faces de la fig. 1 étaient cependant trop minces, et les faces trop petites pour que j'aie pu mesurer les angles.

Cet acide a été analysé par divers chimistes. Sa formule est

C8 H6AzO7, HO

lorsqu'il est cristallisé.

Acide aspartique inactif.

Dans le mois de mars 1850, M. Dessaignes annonça à l'Académie qu'il était parvenu à transformer le bimalate d'ammoniaque en acide aspartique. Voici le procédé qu'il emploie :

« Le bimalate d'ammoniaque est chauffé au bain d'huile de 160 à 200 degrés. Le résidu est une masse rougeâtre qui, par des lavages répétés à l'eau chaude, laisse une matière amorphe de couleur brique pâle. Ce corps est un nouvel acide azoté qui se dissout dans les acides concentrés, d'où une addition d'eau le précipite sans altération. Mais, si on le chauffe cinq à six heures avec l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide aspartique. La solution évaporée fournit, par refroidissement, du chlorhydrate d'acide aspartique cristallisé. Ce chlorhydrate cristallisé, dissous dans l'eau, est divisé en deux partics égales, dont l'une, saturée

exactement par l'ammoniaque, est ajoutée ensuite à l'autre. Par le refroidissement, il se forme une cristallisation abondante d'acide aspartique. »

Quelques mois après, M. Dessaignes montra qu'en opérant de même avec les maléate et fumarate d'ammoniaque, on arrivait au même résultat.

J'ai dit précédemment les motifs qui m'avaient porté à croire que cet acide aspartique artificiel était isomère de l'acide aspartique extrait de l'asparagine. L'acide malique, ainsi que je l'ai établi dans un travail récent, jouit de la propriété rotatoire; mais, vers 150 degrés, il donne lieu aux acides maléique et fumarique, où l'on ne retrouve plus cette propriété. M. Dessaignes aurait donc obtenu une substance active à l'aide de substances inactives, les maléate et fumarate d'ammoniaque. La nature, jusqu'ici, s'est réservé le secret de pareilles transformations.

Pouvoir rotatoire. — L'acide aspartique de M. Dessaignes, que je désignerai sous le nom d'acide aspartique inactif, ne dévie pas le plan de polarisation des rayons lumineux, ainsi que le prouve l'expérience suivante:

J'ai dissous 10^{gr}, 353 d'acide aspartique dans 87^{gr}, 047 d'acide nitrique à 14 degrés Baumé. La dissolution est très-facile, et la température de la liqueur s'abaisse de 2 à 3 degrés. Observée dans un tube de 500 millimètres, la solution n'a pas donné de déviation appréciable à la double plaque de M. Soleil.

L'acide aspartique, extrait de l'asparagine, se dissout aussi très-facilement dans l'acide nitrique avec un léger abaissement de température. 7^{gr}, 898 d'acide spartique actif, dissous dans 95^{gr}, 122 d'acide nitrique faible, ont donné une déviation de 13 degrés.

Solubilité. — J'ai rempli un tube d'acide aspartique inactif cristallisé, et j'ai ajouté de l'eau dont la température était 13°, 5. Le lendemain, la température, qui avait trèspeu varié pendant la nuit, était encore de 13°, 5. 128°, 742 de la liqueur saturée renfermaient 0,061 d'acide aspartique sec.

Il résulte de là qu'à la température de 13°, 5, 100 grammes d'eau dissolvent 0,4810 d'acide inactif. En d'autres termes, 1 gramme d'acide inactif exige 208 grammes d'eau pure à 13°, 5 pour se dissoudre. L'acide inactif est donc très-peu soluble, mais il l'est beaucoup plus cependant que l'acide actif.

Si l'on fait une dissolution d'acide inactif saturée à chaud et qu'on la laisse refroidir, il y a aussi sursaturation, comme pour l'acide aspartique actif, et la solubilité ainsi déterminée donne un chiffre très différent de celui que nous venons de trouver.

Poids spécifique. — Le poids spécifique de l'acide inactif, par rapport à l'alcool absolu à 12°,5, est égal à 2,0760. Cet alcool avait pour densité 0,80113 à 12°5, la densité de l'eau à cette même température étant prise pour unité. Il résulte de là que le poids spécifique de l'acide inactif, par rapport à l'eau à 12°,5, est égal à 1,6632.

Forme cristalline. — La forme cristalline de l'acide aspartique inactif appartient au prisme oblique à base rhombe. Elle est représentée fig. 3. Voici les angles qui déterminent le cristal:

> L; L = 128° 28' P; L par derr. = 91.30 environ. e; P = 131.25

Le prisme est très-peu oblique, mais les modifications ne laissent aucun doute sur cette obliquité (1).

⁽¹⁾ J'ai obtenu récemment une cristallisation d'acide inactif où tous les cristaux étaient hémitropes. Que l'on imagine un plan vertical passant par les arêtes d'intersection des faces L et situé dans le plan de la figure, puis, que la moitié antérieure du cristal tourne alors de 180 degrés autour d'un axe horizontal; on aura la représentation de ces cristaux hémitropes. Alors on voit nettement que le prisme est oblique, par les angles rentrants (P:P) et (e:e). Lorsque les faces a et o sont doubles, ce qui arrive souvent, si des faces naissaient tangentiellement sur les arêtes des faces L de devant et L de derrière, l'acide inactif aurait alors l'aspect de l'acide actif, fig. 1. Il serait donc très-important de mesurer les angles de la forme de l'acide actif, afin de les comparer avec ceux de l'acide inactif.

Les cristaux sont toujours très-petits, fort nets dans certains cas, et réunis en croûtes étoilées. Quelquefois ils prennent une forme lenticulaire allongée, et les faces a sont courbes. Cette courbure provient de ce que chaque face a est double, et que l'angle des deux faces adjacentes est très-obtus. J'ai déjà souvent rencontré dans les cristaux des faces arrondies, et j'ai toujours vu qu'elles étaient formées par la réunion de plusieurs facettes faisant entre elles des angles très-obtus, dont les arêtes d'intersection s'étaient émoussées.

Une cristallisation d'acide aspartique inactif pur a toujours un aspect spécial tout différent de celui d'une cristallisation d'acide actif.

os, 400 d'acide inactif cristallisé ont donné 0,522 d'acide carbonique et 0,188 d'eau.

On déduit de là, pour 100,

La formule

C8 H7Az O8

de l'acide aspartique actif exige :

Carbone...... 36,0 Hydrogène..... 5,2

M. Dessaignes avait déjà trouvé que le nouvel acide aspartique avait la même composition que l'acide ordinaire.

Chlorhydrates des acides aspartiques.

Lorsque l'on dissout les acides aspartiques actif et inactif dans l'acide chlorhydrique et qu'on évapore au baiu-marie, on obtient, par refroidissement ou mieux par un repos et une évaporation prolongés, des combinaisons de ces acides et d'acide chlorhydrique. Ces chlorhydrates sont trèssolubles. Leur composition chimique est la même; mais leurs formes cristallines différent, et le chlorhydrate fourni par l'acide actif a seul la propriété rotatoire.

Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate d'acide actif est

donné par l'expérience suivante :

```
Proportion de chlorhydrate cristallisé.. \epsilon = 0.055463

Densité de la liqueur à 13 degrés..... \delta = 1.0274

Déviation de la teinte de passage..... \alpha = 6^{\circ}.96

Pouvoir rotatoire pour 100 millimètres. [\alpha]_{i} = 24^{\circ}.427
```

Le chlorhydrate d'acide aspartique actif se décompose en se dissolvant dans l'eau. Il se précipite une assez grande quantité d'acide aspartique. Je l'ai fait disparaître par l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, dont on a tenu compte dans l'expérience précédente.

Le chlorhydrate d'acide inactif peut se dissoudre dans l'eau sans précipitation d'acide inactif. On pourrait croire que cela constitue une différence dans les propriétés chimiques de ces deux chlorhydrates; mais il n'en est rien. Le chlorhydrate d'acide inactif se décompose aussi en se dissolvant dans l'eau; seulement, l'acide inactif; étant plus soluble que l'acide actif, reste en dissolution. Aussi y a-t-il, dans les deux cas, une précipitation abondante lorsque l'on opère avec une eau alcoolisée. D'ailleurs, si l'on verse de l'eau sur le chlorhydrate inactif et qu'on laisse la dissolution s'effectuer sans agiter, il se forme également un précipité floconneux d'acide aspartique inactif.

Lorsque l'on abandonne au contact de l'air les chlorhydrates des acides aspartiques et qu'on suit par la balance la modification qu'ils éprouvent, on voit facilement que le chlorhydrate d'acide inactif est tout à fait inaltérable. En été seulement, les cristaux deviennent d'un blanc laiteux à la surface, et perdent leur éclat et leur transparence. Quant au chlorhydrate d'acide actif, son poids augmente beaucoup; il tombe en déliquescence et se couvre de taches blanches d'acide aspartique.

Cette déliquescence du chlorhydrate d'acide actif ne permet pas de mesurer avec précision les angles de sa forme cristalline. Elle a un aspect tout autre que celle du chlorhydrate inactif. C'est un prisme droit terminé par des facettes tétraédriques. La forme est représentée fig. 4. L, L sont les pans; h, h sont des facettes hémiédriques qui portent sur l'angle solide formé par les faces L, L et par la base du prisme. Ces facettes h devraient être au nombre de quatre à chaque extrémité du prisme; il y en a deux seulement, et le couple d'une extrémité est en croix avec le couple de l'autre extrémité, ce qui est l'indice de l'hémiédrie. Autant que j'ai pu le reconnaître par des mesures prises au goniomètre d'application sur de petits cristaux, un a

$$\begin{array}{c} h : h = 115^{\circ} \\ L : L = 90^{\circ} \end{array} \right\} \text{ mesures très-grossières.}$$

Il est probable que les facettes h porteraient sur les arêtes des bases du prisme droit qui serait formé par les quatre faces g. Deux de ces faces ne sont indiquées ni sur la figure, ni sur les cristaux naturels.

La difficulté d'observer un cristal déliquescent et incomplet ne me permet pas de regarder comme rigoureuses la determination de la forme de ce chlorhydrate et la position des facettes hémiédriques (1).

La forme cristalline du chlorhydrate inactif est représentée fig. 6; c'est un prisme oblique à base rectangle.

P:
$$g = 119^{\circ}45'$$

g: $M = 123$. o
P: $z = 150.30$

⁽¹⁾ Jusqu'à présent j'ai presque toujours vu les substances actives, tarrates, malates, aspartates, etc., appartenir au système du prisme droit à ase rhombe, et l'hémiédrie être constamment indiquée par des facettes Portant sur les arêtes des bases rhombes, de manière à conduire par leur prolongement à un tétraèdre irrégulier. Les exceptions sont assez rares. Jo citerai cependant le sucre, l'acide tartrique, le tartrate neutre de potasse. L'hémiédrie, dans les substances qui cristallisent en prisme oblique à base rectangle, est accusée par des faces qui naissent d'un côté seulement du cristal. Soit, pour fixer les idées, le prisme rectangulaire oblique, fig. 5. Les facettes hémiédriques portent d'un côté seulement du cristal, sur les arêtes B ou sur les arêtes D. Dans ces deux cas l'hémiédrie est non super-

Voici la détermination du chlore de ces deux chlorhydrates, dont l'analyse a été déjà faite par M. Dessaignes qui leur avait trouvé la même composition. 18⁵, 487 de chlorhydrate inactif ont donné 1,243 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 20,66 pour 100 de chlore; d'autre part, 18⁵, 307 de chlorhydrate actif ont donné 1,083 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 20,48 pour 100 de chlore. La formule

C⁸ H⁷ Az O⁸, H Cl

exige 20,9 pour 100.

Action de la chaleur. — Les chlorhydrates des acides actif et inactif se comportent de même sous l'influence de la chaleur. Tous deux perdent, sensiblement à la même température, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et fournissent cette substance insoluble, azotée, découverte par M. Dessaignes, et dont je donnerai plus loin l'analyse élémentaire. Voici la réaction:

 $C^8 H^7 Az O^8$, $H Cl = H Cl + 3 (HO) + C^8 H^4 Az O^5$.

La matière colorante qui accompagne toujours la production du corps C⁸ H⁴ AzO⁵ ne se forme, dans l'expérience actuelle, qu'en très-petite quantité.

Aspartates de soude actif et inactif.

Lorsqu'on ajoute de la soude caustique ou du carbonate de soude aux acides aspartiques jusqu'à neutralisation, et qu'on abandonne à une évaporation lente les liqueurs, elles fournissent des aspartates de soude parfaitement neutres, l'un actif, l'autre inactif, de même composition chimique, offrant les mêmes réactions; mais leurs formes cristallines sont distinctes et incompatibles.

Solubilité. — Les aspartates de soude actif et inactif sont très-solubles dans l'eau. Afin de déterminer exactement et

posable. Les mèmes modifications placées de l'autre côté du prisme oblique et sur les arètes de même nom, conduisent à un solide symétrique du précédent.

de comparer leur solubilité, j'ai rempli séparément deux tubes, l'un d'aspartate actif, l'autre d'aspartate inactif, et j'ai ajouté de l'eau de manière que le niveau du liquide, dans chaque tube, fût encore au-dessous des cristaux après la saturation. La température de l'eau était de 12°, 3 lorsqu'elle fut versée sur les cristaux d'aspartate actif. Le sur-lendemain, la température, qui variait très-peu pendant la nuit, était de 12°, 2. J'ai alors filtré et j'ai reçu, dans une capsule dont la tare était faite à l'avance, 5^{5r}, 6085 de liquide. En abandonnant à l'évaporation lente jusqu'à ce que tout le liquide eût cristallisé, on trouva que les 5^{5r}, 6085 de solution renfermaient 2^{5r}, 644 d'aspartate de soude cristallisé pur; il résulte de là que 100 grammes d'eau à 12°, 2 dissolvent 89^{5r} , 194 d'aspartate de soude actif.

Une expérience, faite à la même époque et de la même manière sur l'aspartate de soude inactif, a montré que 100 grammes d'eau à 12°, 5 dissolvent 83gr, 791 d'aspartate de soude inactif; ce dernier est donc un peu moins soluble.

Formes cristallines. — L'aspartate de soude actif cristallise en aiguilles prismatiques appartenant au prisme
droit à base rhombe. La forme est représentée fig. 7. Les
facettes h sont des facettes hémiédriques; elles devraient
être au nombre de quatre à chaque base, d'après la loi de
symétrie. Il n'y en a que deux, en général, et leur ensemble
conduit à un tétraèdre irrégulier. Lorsque les huit facettes h
existent, quatre d'entre elles, placées comme nous venous
de le dire, se développent beaucoup plus que les autres.

Les faces des pans étant toujours striécs et donnant lieu à des doubles images, je n'ai pas confiance dans les mesures que j'ai prises des angles du prisme. Quant à l'angle du biseau, il est de 106 à ½ degré près. Ce qu'il importe surtout de remarquer, c'est que le prisme est droit et hémiédrique.

L'aspartate de soude inactif cristallise en prisme oblique à base rectangle modifié, comme l'indique la fig. 8. L'obliquité du prisme est très-marquée, et il y a incompatibilité

complète entre les formes des deux aspartates. On a :

P: g = 144.46'M: M = 51.38M: g = 64.11h: h = 112.53

Il y a souvent hémitropie dans ce sel. Supposons un cristal identique avec le cristal de la fig. 8 placé derrière celui-ci, le touchant suivant sa face g, mais sa base P inclinée en sens contraire de celle de la figure et faisant biseau avec celle-ci. Dans ce double cristal, les faces k se rejoignent deux à deux, et donnent lieu à des angles rentrants. La projection du sommet du cristal hémitrope est dessinée fig. 8 bis. (k, k), (k, k) sont les angles rentrants.

On peut encore se représenter le cristal hémitrope de la manière suivante: Supposons le solide, fig. 8, coupé par un plan vertical situé dans le plan de la figure et passant par les arêtes d'intersection des faces M. En faisant tourner de 180 degrés, autour d'un axe horizontal, la moitié postérieure du cristal, on aura le cristal hémitrope. C'est la même hémitropie que dans l'acide aspartique inactif.

Pouvoir rotatoire de l'aspartate actif.

| Proportion d'aspartate de soude cristallisé | ε = | 0,134031 |
|---|----------------|----------|
| Proportion d'eau | c = | 0,865969 |
| Densité de la liqueur à 12 degrés | 8 == | 1,12135 |
| Température de l'observation | = | 12° |
| Déviation de la teinte de passage | $\alpha =$ | 1°,68 |
| Pouvoir rotatoire pour 100 millimètres | $[\alpha]_j =$ | 2°,23 |

Aspartates d'argent actif et inactif basiques.

Si l'on dissout l'acide aspartique actif dans un excès d'ammoniaque et qu'on ajoute de l'azotate d'argent neutre, le précipité, qui prend naissance d'abord, se redissout ensuite par l'agitation. Il persiste lorsqu'on a ajouté une assez grande quantité de sel d'argent, si les liqueurs ne sont pas trop étendues. Le précipité est blanc et amorphe. La liqueur

filtrée laisse déposer, en vingt-quatre heures, des cristaux réunis en petites masses sphériques. Ce sel cristallisé a la même composition que le précipité dont je viens de parler.

or,664 de matière desséchée à 100 degrés donnent 0,4125 d'argent métallique, ou 62,1 pour 100.

La formule

exige 62,2; d'autre part, j'ai retiré, de 15,1925 de ce sel, après un traitement à l'hydrogène sulfuré, un poids d'acide aspartique actif égal à 0,453. La formule exige 0,457 (1).

L'acide aspartique inactif se comporte exactement, dans les conditions précédentes, comme l'acide actif. Le précipité formé dans la liqueur alcaline d'acide inactif, par le nitrate d'argent, se redissout d'abord et persiste ensuite. La liqueur filtrée et limpide laisse déposer, en vingt-quatre

li semble, d'une part, qu'un sel cristallisé en très-petits mamelons durs et seblonneux ne peut retenir de l'eau interposée. D'autre part, il est étonnant qu'un sel d'argent perde aussi facilement à 100 dégrés 1 équivalent d'eau. Je laisse à des chimistes plus exercés le soin de décider si l'aspartate d'argent cristallisé renforme en esset 1 équivalent d'eau.

L'aspartate de soude inactif additionné d'acétate de plomb ammoniacal donne un précipité caséeux. La liqueur filtrée, étendue de beaucoup d'eau, dépose en deux ou trois jours des cristuux nacrés réunis en mamelons sphériques, très-durs, de structure rayonnée. J'ai trouvé que ce sel était anhydre, ne perdait rien à 100 degrés, et avait pour formuie

La formule correspond à 6+,8 pour 100 d'oxyde de plomb, et l'on a obtenu 83,88. La formule C* H* Az O*, 2 (PbO) exige 66,1.

l'ai rencontré ici une cause d'erreur que je m'empresse de signaler. L'aspartate de soudo actif se comporte avec l'acétate de plomb ammoniacal comme l'aspartate de soude inactif. Il se produit également un précipité qui se rassemble en masse mollo, et par le repos des cristaux réunis en mamelons durs, rayonnés. Mais ces cristaux sont formés par un acétate de plomb basique particulier, qui renferme 65 pour 100 d'oxyde de plomb. J'ai pris d'abord et pendant longtemps cet acétate pour un aspartate de plomb de mème composition que l'aspartate inactif, et comme sous l'influence d'un courant d'acide carbonique il donnait lleu à un précipité de carbonate de plomb, je trouvais là une preuve non équivoque que l'aspartate de plomb était un aspartate basique. L'acide aspartique s'offrait ainsi comme un acide monobasique. En réalité, bien qu'il y ait plusieurs motifs d'adopter cette opinion, je crois qu'elle récame encore de nouvelles étades. Quel que soit d'ailleurs le résultat auquel on arrive, les idées de M. A. Laurent sur la capacité de saturation des acides amidés ne trouveront ici aucune exception. En effet, l'acide aspartique n'est pas l'acide malamique, et l'asparagine n'est pas la malamide. Ce résultat vient d'être constaté par M. Demondérir au laboratoire de la Faculté de Strasbourg, et je le confirme ici comme étant de la plus entière exactitude.

(Note ajoutée a L'impression.)

⁽¹⁾ J'ai fait deux analyses de ce sel d'argent cristallise comprimé entre des doubles de papier, puis exposé à l'air pendant vingt-quatre heures, sans le dessécher préalablement à 100 degrés, et j'ai trouvé dans un cas, 60,7 pour 100 d'argent; dans l'autre cas 80,8. La formule

heures, des cristaux réunis en petites masses sphériques, qui ont aussi la composition indiquée par la formule précédente.

187,054 de sel séché à 100 degrés ont donné 0,657 d'argent, ou 62,3 pour 100.

Je pourrais multiplier les exemples de comparaison entre les dérivés des deux acides aspartiques. M. Dessaignes a reconnu, en effet, que l'acide aspartique donnait des combinaisons cristallisables non-seulement avec l'acide chlorhydrique, mais aussi avec les acides nitrique, sulfurique, etc. Il a étudié également des aspartates cristallisés autres que celui de soude (1); mais ces détails n'ont aujourd'hui aucune utilité. J'y reviendrai dans un travail ultérieur.

Les résultats précédents suffisent pour caractériser ce nouveau genre d'isomérie des substances douées de la propriété rotatoire moléculaire. Tout ce que l'on produit avec l'acide actif se pent effectuer dans les mêmes conditions avec l'acide inactif. Les produits obtenus ont constamment même composition, mêmes propriétés chimiques; ils se distinguent par de faibles différences dans la solubilité, par l'existence de la propriété rotatoire dans les uns, et surtout, en général, par des formes cristallines incompatibles. Si l'on faisait abstraction de la propriété rotatoire, on aurait deux séries de substances respectivement aussi voisines que peuvent l'être les variétés de substances dimorphes. Il n'y a pas plus de différence entre les deux acides aspartiques, les deux aspartates de soude, etc., qu'il n'y en a entre le spath d'Islande et l'arragonite, le soufre octaédrique et le soufre prismatique, si l'on met de côté le phénomène rotatoire.

On peut s'étonner qu'une aussi grande similitude dans

⁽¹⁾ Les recherches de M. Dessaignes sur l'asparagine et l'acide aspartique ne se trouvent que par extraits dans les Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences ou dans le journal l'Institut. L'intérêt qu'offrent ces recherches, leur précision, font désirer vivement qu'elles soient publices in extenso dans les Annales de Chimie et de Physique.

toutes les propriétés chimiques de ces corps actifs et inactifs ne soit pas accusée, par certaines relations, entre leurs formes cristallines; mais, outre que ces relations ne sont peut-être que cachées pour nous, le dimorphisme offre une difficulté du même ordre. Nous verrons tout à l'heure, du reste, en examinant les formes cristallines des bimalates d'ammoniaque et de chaux, que la constitution moléculaire des substances inactives n'est pas incompatible avec une forme cristalline identique à celle des substances actives correspondantes; et peut-être, dès lors, n'y a-t-il, dans certains cas, incompatibilité des formes des substances actives et inactives de même composition que par suite d'un dimorphisme. C'est ce que je m'efforcerai de rechercher dans mes études ultérieures.

La nécessité de l'examen du pouvoir rotatoire de tous les produits organiques n'a jamais paru si pressante. L'identité d'un produit naturel avec un produit artificiel de même composition, ne pourra désormais être acquise à la science qu'après une étude attentive et de la forme cristalline et du pouvoir rotatoire. Tous les chimistes qui ont eu l'occasion d'annoncer de pareilles identités sentiront le besoin de soumettre à ces nouvelles épreuves les résultats de leurs travaux, en s'aidant, dès à présent, de la remarque sur laquelle j'ai insisté tout à l'heure, savoir: que jamais on n'a obtenu une substance douée de la propriété rotatoire en partant de composés qui ne jouissaient pas eux-mêmes de cette propriété. Les résultats, aujourd'hui acceptés, qui nécessiteraient une révision du genre de celles que je viens d'indiquer, sont nombreux dans la science, et je crois inutile de les énumérer ici (1).

⁽¹⁾ Je ferai seulement remarquer que certains chimistes ont émis l'opinion que l'éther nitreux se transformait avec le temps en divers produits, parmi lesquels se rencontre l'acide malique. Si cette observation est juste, l'acide malique ainsi obtenu doit être inactif, et identique avec celui que je sais connaître dans ce travail. C'est ce que je rechercherai prochainement.

Acides maliques actif et inactif.

Lac

žeolu

lack

rede

tanie

De

m

M

141

R O

西の一

M. Piria a fait voir que l'asparagine et l'acide aspartique, soumis à l'action de l'acide nitrique nitreux, se transformaient en acide malique. J'ai répété plusieurs fois l'expérience de M. Piria, et je me suis assuré, par une étude rigourcuse de la forme cristalline du sel acide d'ammoniaque et par l'examen de la propriété rotatoire, que l'acide malique ainsi préparé était identique à l'acide malique du sorbier, des pommes et des raisins. Je crois inutile de rapporter ici les angles de la forme de ce bimalate et les détails de l'expérience qui m'a donné la mesure de son pouvoir rotatoire. J'ajouterai seulement qu'au lieu de rechercher le pouvoir rotatoire du malate acide d'ammoniague pur, je l'ai d'abord fait bouillir avec de l'oxyde d'antimoine. Le malate double d'ammoniaque et d'antimoine a un pouvoir rotatoire considérable à droite, ainsi que je l'ai déjà fait voir dans un travail antérieur. On peut, en profitant de ce fait, reconnaître et mesurer le pouvoir rotatoire d'une solution qui ne renferme que 1 ou 2 grammes de bimalate d'ammoniaque. N'ayant à ma disposition qu'une petite quantité d'acide malique de l'asparagine, j'ai dû recourir à ce procédé pour en étudier le pouvoir rotatoire.

Si l'on fait agir l'acide nitrique nitreux sur l'acide aspartique inactif, les choses se passent exactement comme avec l'acide aspartique actif; il se dégage de l'azote immédiatement et en grande quantité. La liqueur acide sursaturée par l'ammoniaque, lorsque le dégagement de gaz a cessé, puis précipitée par l'acétate de plomb, fournit du malate de plomb. Celui-ci, traité par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide acide qui, évaporé au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, fournit une cristallisation abondante, mamelonnée, d'un acide malique dénué de toute propriété rotatoire.

.

Acide malique inactif.

L'acide malique inactif est très-soluble dans l'eau; sa dissolution sirupeuse se concrète, par le repos, en masse blanche, cristalline, mamelonnée, comme il arrive pour l'acide malique actif. Il cristallise plus facilement que ce dernier, parce qu'il est moins soluble et non déliquescent.

Desséché sous une cloche par l'acide sulfurique et amené à son plus grand état de siccité, l'acide malique inactif augmente très-peu de poids si on l'expose à l'air. 603 milligrammes de cet acide pur et sec ont absorbé ogr,0025 d'eau, ou 0,4 pour 100, après huit jours d'exposition dans un air peu humide. Pendant le même temps et dans le même air, 935 milligrammes d'acide actif pur et sec ont absorbé 49 milligrammes d'eau, ou 5,2 p. 100. Dans une autre expérience, l'air était plus humide : l'hygromètre de Daniel a donné 7 degrés pour la température du point de rosée, la température extérieure étant de 12 degrés. L'acide actif est tombé facilement en déliquescence. Le poids de l'acide inactif a, au contraire, très-peu varié. 266 milligrammes ont absorbé rapidement 2 milligrammes d'eau, et le poids n'a plus changé, même pendant plusieurs jours. En général, l'acide inactif pur et sec, exposé à l'air, absorbe rapidement et en totalité, en une ou deux heures, la quantité d'eau, toujours faible, qu'il peut prendre à l'air, tandis que l'acide actif absorbe l'eau lentement jusqu'à ce qu'il soit réduit en un liquide visqueux, ce qui n'arrive que dans un air un peu humide. L'acide inactif ne se liquéfie pas, même dans un air saturé d'humidité.

or,816 d'acide inactif cristallisé, pur, qui avait passé une nuit sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, ont donné dans le tube à combustion, 1,070 d'acide carbonique et 0,340 d'eau. On déduit de là:

| Carbone | 35,76 |
|-----------|--------|
| Hydrogène | 4,65 |
| Oxygène | 59,59 |
| | 100,00 |

La formule de l'acide malique ordinaire

C' H' O', 2 (HO)

exige:

Action de la chaleur. — L'acide actif commence à fondre dans l'étuve à eau bouillante. L'acide inactif n'est pas altéré à cette température. Si l'on chausse davantage les acides maliques, tous deux éprouvent le même genre de décomposition et donnent les acides maléique et fumarique inactifs en proportions variables, suivant la manière dont on règle l'application de la chaleur. En plaçant dans un même bain d'huile deux tubes contenant, l'un de l'acide malique actif, l'autre de l'acide malique inactif, et élevant graduellement la température, on trouve que l'acide actif entre en fusion à 100 degrés et l'acide inactif à 133 degrés seulement. D'autre part, si l'on note avec soin l'instant précis où se forme le premier dépôt de vapeur d'eau sur les parois froides des tubes, ce qui est l'annonce de la décomposition des acides, on trouve que l'acide actif commence à se décomposer à 140 degrés et l'acide inactif à 150.

Malates actifs et inactifs.

L'acide malique actif donne lieu, avec les divers oxydes métalliques, à des malates qui tous ont la propriété rotatoire s'exerçant tantôt à droite, tantôt à gauche. Ces malates sont bien connus et ont été étudiés par divers chimistes. Or, à chacun de ces malates actifs répond un malate inactif de même composition chimique, et qui prend naissance exactement dans les mêmes conditions. Je m'occuperai surtout, dans ce travail, des bimalates d'ammoniaque, des bimalates de chaux et des malates de plomb actifs et inactifs.

J'apprécie très-bien l'utilité de l'examen comparatif de

tous les malates et de tous les aspartates actifs et inactifs, et je me réserve de présenter cette étude dans un travail ultérieur, lorsque je serai en possession de grandes quantités de matière première, nécessaire à la production, sur une grande échelle, de ces intéressants produits. Mais les résultats principaux de ce travail sont suffisamment établis par les faits qui s'y trouvent consignés. L'étude comparative d'un plus grand nombre de produits actifs et inactifs n'ajouterait rien aux conséquences générales déjà mises en évidence par les détails que j'ai précédemment exposés.

Bimalate d'ammoniaque actif.

Le bimalate d'ammoniaque actif cristallise en beaux Prismes droits rhomboïdaux. Sa forme est représentée £g. 9 et 10. En voici les angles principaux:

> L: L = $71^{\circ}36'$ L: L par derr. = 108.24L: R = 125.48m: m par derr. = 137.35m': m' par der. = 104.36

Ce sont tantôt les faces m, tantôt les faces m' qui sont le plus développées. Quelquefois il n'existe que l'un des deux couples (m, m) ou (m', m').

Le bimalate d'ammoniaque se présente, en général, avec une forme cristalline homoédrique. Cependant j'ai obtenu des cristaux hémiédriques, et notamment dans le bimalate d'ammoniaque que j'avais produit au moyen de l'acide malique extrait de l'asparagine. Dans ce cas, il arrive souvent que la base P n'est pas rendue nulle par le développement des faces m et m', et que les cristaux portent les facettes hémiédriques h, fig. 10.

Poids spécifique. — Le poids spécifique du bimalate d'ammoniaque actif, par rapport à l'alcool absolu, à la Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, T. XXXIV. (Janvier 1852.) 4

température de 12°,5 est égal à 1,9349. Cet alcool avait pour densité 0,80113 à 12°,5; la densité de l'eau, à cette température, étant prise pour unité. Il résulte de là que le poids spécifique du bimalate actif, par rapport à l'eau à 12°,5, est égal à 1,5500.

Solubilité. — J'ai trouvé que 100 grammes d'eau à 15°,7 dissolvent 328°,15 de bimalate d'ammoniaque actif. Ce résultat a été obtenu en abandonnant à une évaporation spontanée un poids déterminé d'une solution de ce bimalate en train de cristalliser. 95°,195 de solution ont donné 25°,237 de bimalate cristallisé pur et sec.

Pouvoir rotatoire. — J'ai trouvé, l'année dernière (Mémoire déjà cité), le pouvoir rotatoire du bimalate d'ammoniaque égal à — 7 degrés . J'ai repris cette mesure, et j'ai trouvé ce pouvoir moléculaire pour 100 millimètres plus voisin en réalité de 6 que de 7 degrés. Il ne sera pas sans utilité de donner, à ce propos, quelques détails sur la détermination des déviations, au moyen de l'appareil de M. Soleil.

J'ai à ma disposition un appareil à compensateur, où je puis établir un tube de 50 centimètres et des tubes de moindre longueur. Le tube de 50 centimètres donne lieu à des réflexions intérieures qui déplacent le zéro de 1 degré environ. On peut faire varier beaucoup plus la position du zéro en ne pas regardant exactement dans l'axe du tube. Il faut faire usage de diaphragmes ou corriger chaque fois l'erreur due au déplacement du zéro. Quand on emploie des tubes de 20 centimètres environ, il n'y a pas de réflexions intérieures, et, partant, pas de correction à effectuer. Mais la position de l'œil a toujours de l'influence. Cette cause d'erreur, jointe à celle qu'occasionne la difficulté d'établir l'identité des teintes, surtout pour certains liquides, ne met pas trop en défaut des mesures de fortes variations. Mais pour celles qui ne dépassent pas 5 ou 6 degrés, la détermination exacte d'un pouvoir rotatoire devient très-difficile; à

plus forte raison lorsque les déviations sont de 2 à 3 degrés seulement. Or il y a beaucoup de substances pour lesquelles il est difficile, à cause de leur peu de solubilité, de dépasser une déviation de quelques degrés. Dans tous ces cas, il faut n'accorder qu'une consiance très-réservée aux mesures des déviations.

Que l'on me permette de revenir, à cette occasion, sur le pouvoir rotatoire de l'asparagine. Dans le travail où j'ai fait connaître l'existence de la propriété rotatoire dans l'asparagine, l'acide aspartique et l'acide malique, je me suis exprimé de la manière suivante:

« L'asparagine, en dissolution dans l'eau ou dans les alcalis, dévie à gauche le plan de polarisation. Elle le dévie, au contraire, à droite, quand elle est en dissolution dans les acides. — L'asparagine est très-peu soluble dans l'eau froide. Cette circonstance, jointe à la faiblesse du pouvoir rotatoire, fait qu'une dissolution aqueuse d'asparagine saturée à 8 ou 10 degrés ne donne pas, dans le tube de 50 centimètres, une déviation sensible à l'œil, même en faisant usage de la double plaque de M. Soleil. La dissolution saturée à 25 degrés donne déjà une déviation appréciable qui devient manifeste si l'on observe une solution chaude concentrée. »

Je me suis contenté, par conséquent, d'établir l'existence du pouvoir rotatoire de l'asparagine en solution aqueuse et le sens de cette déviation. Il est impossible de faire plus, à moins d'opérer à une température élevée et avec une solution assez chargée d'asparagine pour que la déviation devienne mesurable avec quelque rigueur.

J'insiste un peu sur ces détails, parce que M. Dubrunfaut a publié, dans les Comptes rendus de 1851, une Note où il dit: « L'asparagine pure possède un pouvoir rotatoire notable, quoique M. Pasteur déclare n'avoir pu le mesurer à la température de 25 degrés. En effet, 28 grammes d'asparagine, dissoute dans un litre d'eau, ont donné une rotation égale à 1000 de millimètre de quartz, dans un tube de 50 centimètres. »

Exprimée en degrés, cette déviation est égale à 0°,12. Cela indique déjà que l'asparagine a un pouvoir rotatoire très-faible. Mais ce qui montre bien le peu de valeur de ces mesures numériques dans des cas où les déviations sont si minimes, c'est qu'en répétant l'expérience de M. Dubrunfaut j'ai trouvé 0°,6 au lieu de 0,1. Je le répète donc, lorsque des substances ont un aussi faible pouvoir rotatoire, et surtout aussi peu de solubilité à froid, il faut se contenter d'indiquer l'existence et le sens de la déviation.

Action de la chaleur sur le bimalate d'ammoniaque actif. — Lorsque l'on chauffe au bain d'huile, de 160 à 200 degrés, comme l'a indiqué M. Dessaignes, le bimalate d'ammoniaque, il se transforme en un produit peu soluble dont la composition est la même que celle de l'acide aspartique, moins les éléments de l'eau.

Voici l'analyse de ce curieux produit :

os, 289 de matière, bien lavée à l'eau et desséchée à l'étuve à 100 degrés, ont donné 0,483 d'acide carbonique et 0,102 d'eau. D'autre part, 06, 242 ont donné 0,222 de platine en dosant l'ammoniaque par le procédé Will et Fresenius.

Ces résultats correspondent à la formule

| C ₈ I | H' Az O'. | |
|------------------|-----------|-----------|
| | Trouvé. | · Calculé |
| Carbone | 45,57 | 45,29 |
| Hydrogène | 3,87 | 3,77 |
| Azote | 13,22 | 13,20 |
| Oxygène | 37,34 | 37,74 |
| | 100,00 | 100,00 |

Cette composition nous montre que quand on fait bouillir cette matière avec l'acide chlorhydrique, dans le procédé de préparation donné par M. Dessaignes, pour l'acide aspartique inactif, il y a simplement fixation de 3 molécules d'eau. En effet, on a

$$C^{8} H^{4} Az O^{5} + 3 (HO) = C^{8} H^{7} Az O^{3}$$
.

Ac. aspartique crist.

Voici d'ailleurs la réaction principale de la décomposition du bimalate d'ammoniaque :

$$C^{5} H^{4} O^{5} Az H^{4} O + HO = C^{5} H^{4} Az O^{5} + 5 (HO)$$
.

Mais il est facile de reconnaître que l'eau qui se dégage est chargée d'ammoniaque, de telle manière qu'une partie de l'acide malique doit être mise en liberté. Aussi il prend naissance de l'acide fumarique et de l'acide maléique. J'ai retrouvé, en outre, dans la partie soluble du résidu de l'opération, les acides maliques actif et inactif (1).

La présence de l'acide malique inactif dans la partie soluble du résidu de la décomposition du bimalate d'ammoniaque actif est un fait assez important pour que j'indique comment je l'ai constatée. J'ai précipité la liqueur par l'acétate de plomb, traité ensuite par l'hydrogène sulfuré le précipité lavé, puis j'ai transformé l'acide en bisel d'ammoniaque. Parmi les cristaux qui prirent naissance, j'ai reconnu la forme cristalline du bimalate d'ammoniaque inactif, que je ferai bientôt connaître, et j'en ai mesuré les angles.

Il résulte de là que, dans les conditions actuelles, l'acide malique actif paraît se transformer en acide malique inactif, seulement par une élévation de température.

⁽¹⁾ Il est facile de transformer en la substance C'H'AzO' tout l'acide malique du bimalate d'ammoniaque. J'ai remarqué en effet que si l'on humecte d'ammoniaque le bimalate avant de le chauffer à 200 degrés, le résidu ne cède presque rien à l'eau, et son poids est très-sensiblement, après lavage et dessiccation, celui qui est exigé par l'équation

 $C^{4}H^{4}O^{4}AzH^{4}O$, $HO = C^{4}H^{4}AzO^{5} + 5(HO)$.

Bimalate d'ammoniaque inactif.

Le bimalate d'ammoniaque inactif se prépare comme le bimalate actif. On partage en deux une solution d'acide malique inactif, on neutralise l'une des liqueurs par l'ammoniaque, et on l'ajoute ensuite à l'autre. En évaporant la solution, deux espèces de cristaux peuvent prendre naissance. Ceux qui se déposent en premier lieu ont exactement la forme et la composition du bimalate d'ammoniaque actif. C'est un prisme droit rhombique, avec biseau aux extrémités. Non-seulement les formes de ces deux bimalates actif et inactif se ressemblent, mais les angles sont les mêmes, au moins à un ou deux degrés près. Je n'ai pu les mesurer que d'une manière approchée. C'est que les cristaux de ce bimalate inactif sont striés, très-peu nets, et paraissent, si l'on peut s'exprimer ainsi, avoir eu de la peine à se former. Au contraire, le bimalate inactif donne toujours et facilement de beaux cristaux limpides, à faces nettes et bien réfléchissantes.

Le bimalate d'ammoniaque actif offre un clivage facile perpendiculairement aux faces verticales du prisme. Le même clivage se retrouve dans le bimalate inactif de même composition.

Le bimalate d'ammoniaque inactif ne présente pas de facettes hémiédriques. Ainsi que je l'ai fait voir précédemment, elles existent quelquefois dans le bimalate actif.

J'ai dit que la solution évaporée du bimalate d'ammoniaque inactif pouvait donner deux espèces de cristaux. Lorsque ceux dont je viens de parler ont pris naissance (ce qui n'arrive pas toujours), si l'on décante l'eau mère qui les surnage et qu'on l'abandonne à elle-même, on voit se former immédiatement des cristaux qui, en deux ou trois heures au plus, deviennent très-volumineux, durs, d'une limpidité admirable. Autant ceux dont j'ai parlé précédemment sont lents à se produire et irrégulièrement for-

més, autant ceux-ci prennent naissance facilement et sont remarquables par leur netteté.

Ces nouveaux cristaux constituent un bimalate d'ammoniaque inactif qui n'a pas encore son correspondant parmi les malates actifs. Sa composition s'exprime par la formule

$$C^{1}H^{4}O^{8}AzH^{4}O + 3(HO),$$

ainsi que le prouvent les analyses suivantes :

I. or,5 de matière ont donné 0,520 d'acide carbonique et 0,290 d'eau.

II. os, 4 ont donné 0,414 d'acide carbonique et 0,2315 d'eau.

On déduit de là :

ŀ

ŀ

| | Troi | ave. | |
|-----------|------|------|----------|
| | | | Calculé. |
| Carbone | 28,3 | 28,2 | 28,4 |
| Hydrogène | 6,4 | 6,4. | 6,5 |

Je me suis assuré que le bimalate d'ammoniaque actif or dinaire avait bien la formule généralement admise

$$C^{8} H^{4} O^{8}$$
, Az $H^{4} O + HO$.

Voici la formule cristalline du bimalate d'ammoniaque in actif à 3 (HO). Elle appartient au système du prisme Dique à base rhombe. Cette forme est représentée fig. 12.

$$m: m = 127^{\circ}20'$$
 $L: L = 124.39$
 $m: L = 85.22$
 $g: L = 149.33$

ngle des arêtes d'intersect. des faces (m, m) et $(L, L) = 110^{\circ}56'$

Rien dans ces cristaux n'annonce l'hémiédrie.

Nota. — Si l'on fait cristalliser un mélange à poids égaux de bimalate d'ammoniaque inactif à 3 (HO) et de bimalate d'ammoniaque actif ordinaire, voici ce que l'on observe. Il se dépose en premier lieu des cristaux de la forme du

bimalate actif ordinaire. L'eau mère fournit ensuite des cristaux en prismes obliques, identiques avec ceux que je viens d'étudier. La nouvelle eau mère laisse déposer des cristaux de la forme du bimalate actif, puis, après décantation, des cristaux en prismes obliques, jusqu'à la dernière goutte. Mais je reviendrai plus tard sur la cristallisation des mélanges de substances actives et inactives.

Action de la chaleur. — Le bimalate d'ammoniaque inactif soumis à l'action de la chaleur se comporte exactement comme le bimalate actif. Il y a perte d'eau et d'ammoniaque, et formation de cet acide azoté dont la composition est la même que celle de l'acide aspartique, moins 3 molécules d'eau.

J'ai placé dans un même bain d'huile deux tubes renfermant, l'un du bimalate actif, l'autre du bimalate inactif de même forme et de même composition, et j'ai élevé graduellement la température. A une dissérence près de quelques degrés, les phénomènes sont identiques dans les deux tubes. Ainsi à 100 degrés un papier de tournesol rouge, humide, commence à bleuir un peu dans le tube qui renferme le sel inactif. Ce n'est que vers 110 degrés que le papier bleuit dans l'autre tube. A 160 degrés, le bimalate inactif entre en fusion, ce qui n'arrive que vers 170 degrés pour l'autre sel. La vapeur d'eau est déjà en quantité sensible dans le tube inactif à 165 degrés, tandis qu'elle n'apparaît qu'à 170 degrés dans le tube actif. Si l'on retire les tubes à 180 degrés, qu'on reprenne par l'eau les résidus, la dissolution est complète dans le tube actif, incomplète dans l'autre. La partie insoluble est l'acide découvert par M. Dessaignes, qui se transforme, sous l'influence des acides énergiques, en acide aspartique.

L'expérience précédente, répétée sur le bimalate inactif à 3 (HO), donne les résultats suivants. Le papier rouge commence déjà à bleuir vers 90 degrés, et le sel est complétement fondu de 125 à 130 degrés. En reprenant par l'eau résidu du tube porté à 180 degrés, il reste une grande uantité de matière indissoute.

Malates de chaux neutres actifs et inactifs.

Une solution aqueuse d'acide malique inactif neutralisée ar l'eau de chaux ne donne lieu à aucun précipité. Ajoute-on de l'alcool, il prend aussitôt naissance des flocons dancs, amorphes, de malate neutre.

Si l'on fait bouillir la solution aqueuse neutre précédente, elle ne tarde pas à donner lieu à un précipité grenu, cristallin, de malate neutre de chaux, très-peu soluble dans l'eau froide ou chaude,

Enfin, si l'on ajoute à une solution de bimalate d'ammoniaque un sel de chaux soluble, et de l'ammoniaque en excès, il n'y a pas formation de précipité; mais, en vingtquatre heures, des cristaux limpides, d'ordinaire réunis en mamelons rayonnés, se déposent sur les parois du vase. Leur composition s'exprime par

$$C^{8}H^{4}O^{8} 2(CaO) + 5(HO).$$

Or ces trois caractères sont exactement ceux que l'on sait appartenir à l'acide malique actif ordinaire.

Bimalates de chaux actif et inactif.

Le malate neutre de chaux actif, dissous dans l'acide nitrique faible, laisse déposer du bimalate de chaux hydraté en beaux cristaux limpides dont la forme est représentée fig. 13. C'est un prisme droit à base rhombe, portant un biseau aux extrémités. L, L sont les faces des pans; m, m celles du biseau. Souvent les cristaux portent les faces M d'un deuxième prisme rhomboïdal, et les faces d'un autre biseau m', m'. Quant aux troncatures h, elles méritent de fixer l'attention. Ce sont des facettes hémiédriques. Elles n'existent pas toujours sur les cristaux de bimalate de chaux, et jusqu'à présent je n'avais pu dé-

couvrir l'hémiédrie dans cette substance. Mais j'ai obtenu récemment plusieurs cristallisations où pas un cristal n'était privé des quatre facettes h, que l'on reconnaît aux caractères suivants : si l'on place le cristal devant soi, disposé comme l'indique la figure, la facette h, la plus voisine de l'observateur à l'extrémité supérieure du cristal, est toujours inclinée à droite. La loi de symétrie exigerait, par conséquent, une autre facette h inclinée à gauche de la même manière. Cela ferait en tout huit facettes h. Or il n'y en a jamais que quatre dont le prolongement conduit à un tétraèdre irrégulier (1). On a, d'ailleurs :

R: L = $133^{\circ}17'$ L: L = $93^{\circ}26'$ L: M = 162.14R: m' = 136.33

m': m = 163.30 environ; quelquefois m': $m = 160^{\circ}$ env.; la face m' étant remplacée par une autre un peu moins inclinée sur m.

h : m = 135.30h : M = 140.53

Lorsqu'on dissout dans l'acide nitrique faible le malate neutre de chaux inactif, on obtient aussi de beaux cristaux limpides de bimalate de chaux inactif dont je n'ai pas encore fait l'analyse. Quant à sa forme cristalline, elle est représentée fig. 14. C'est la forme cristalline du bimalate actif. Mais, de plus, j'ai trouvé que les angles des faces correspondantes étaient sensiblement les mêmes. Quant aux faces k, elles sont au nombre de quatre seulement, mais inclinées de la même manière à droite et à gauche.

Les deux espèces de cristaux ont un clivage net et facile, parallèlement aux faces R. Ce clivage est accusé par des stries qui gênent souvent la mesure exacte des angles dans ces deux formes cristallines.

⁽¹⁾ Les bimalates d'ammoniaque et de chaux, que je prouve avoir des structures cristallines hémiédriques, sont un exemple nouveau de cette cor-

Je regrette de n'avoir pu encore disposer d'une quantité suffisante de bimalate inactif pour comparer la solubilité de ce sel à la solubilité du bimalate actif correspondant. Une récolte abondante de sorbier me permettra prochainement de combler les lacunes que je laisse, à regret, dans le travail que je soumets aujourd'hui à l'Académie.

Malates de plomb actifs et inactifs.

On connaît les propriétés curieuses du malate de plomb ordinaire. Ce sel, qui a pour composition

$$C^{s} H^{s} O^{s}$$
, 2(Pb O) + 6(HO),

est amorphe au moment de sa précipitation, et au bout de quelques heures il se prend en cristaux aiguillés. Jeté dans l'eau bouillante, il entre en fusion et peut se tirer en longs fils soyeux.

On retrouve exactement ces propriétés dans le malate de plomb inactif. Il est amorphe au moment de sa précipitation, et au bout de quelques jours on voit des houppes de cristaux soyeux prendre naissance au sein de la masse et finir par l'envahir tout entière. Toute la différence que l'on remarque entre les deux malates de plomb, c'est que le malate inactif met plus de temps à devenir cristallin que le

rélation que dans des recherches antérieures j'ai montrée exister entre l'hémiédrie et le phénomène de la polarisation rotatoire moléculaire. L'hémiédrie, quoique possible dans une substance, n'est pas toujours accusée matériellement par une forme dissymétrique. Cela n'a rien qui doive surprendre. Beaucoup de formes secondaires sont compatibles avec une forme primitive donnée. Toutes ces formes cependant ne sont pas indiquées dans le cristal qui pourrait les revêtir. Cela est surtout sensible pour les cristaux artificiels des laboratoires, où chaque substance s'offre presque toujours avec la même forme, parce qu'en général nous faisons très-peu varier les conditions de la cristallisation. Il arrive de même que la forme déterminée par l'ensemble des facettes hémiédriques peut ne pas exister, quoique compatible avec la structure interne du cristal.

Il est utile de noter que dans tous les exemples nouveaux d'hémiédrie que renserme ce Mémoire, l'hémiédrie est toujours non superposable.

plète des 6 molécules d'eau est très-longue à s'effectuer faut chauffer au bain d'huile à 150 degrés environ.

643 milligrammes de malate de plomb actif cristallise perdu 91 milligrammes d'eau, ce qui correspond à pour 100.

503 milligrammes de malate de plomb inactif crista ont perdu 70 milligrammes d'eau, ce qui correspoi 13,9 pour 100. On avait, dans les deux cas, chau 160 degrés. La formule

$$C^{8}H^{4}O, 2(PbO^{8}) + 6(HO)$$

exige 13,7.

Les malates neutres de plomb qui entrent facilemen fusion quand on les jette dans l'eau chaude ne fondent dans l'étuve, ni à 100 degrés, ni à une température élevée. Ils conservent même tous deux leur aspect crista jusqu'à la température de 170 degrés, bien que la pre totalité de l'eau de cristallisation soit dissipée déjà de environ 100 degrés. Vers 170 degrés, ils deviennent eblanc mat et lanugineux.

Je dois traiter, en terminant cet examen des ma actifs et inactifs, une question qu'il est naturel de se po et qu'il me paraît facile de résoudre. Les acides aspart et malique inactifs ne sont-ils pas des combinaisons d'a droit et d'acide gauche, analogues à l'acide racémique? (opinion ne peut être soutenue. D'abord il y a beauc plus de différence entre l'acide racémique et l'acide tartr qu'il n'y en a entre les acides maliques actif et inactif. A il est rare qu'un racémate possède la composition chim du tartrate correspondant, et dans les seuls cas même cette identité de composition est bien constatée, on vo racémate se dédoubler, par la cristallisation, en tartrate c et en tartrate gauche. Mais surtout ce qui éloigne c manière de voir, c'est le mode de production des ac aspartique et malique inactifs. L'acide aspartique in: dérive, en définitive, des acides maléique et fumarie S'il a une constitution binaire, il faut admettre

constitution binaire analogue dans les acides qui lui donnent naissance, à moins que l'on ne suppose que les acides fumarique et maléique inactifs se transforment par la chaleur en des groupes binaires symétriques, ce qui est encore plus difficile à concevoir. Or, admettre une constitution binaire dans les acides fumarique et maléique, c'est vouloir que l'action de la chaleur transforme une molécule d'acide malique actif en des groupes binaires de 2 molécules actives identiques, mais non superposables. Il est rationnel, au contraire, de penser qu'un arrangement moléculaire constitué dissymétriquement, soumis à l'action d'une température élevée, peut se changer en un autre arrangement moléculaire où la disposition spéciale qui produit la dissymétrie du premier arrangement a disparu (1).

Les résultats qui font l'objet de ce Mémoire éclairent d'un jour nouveau la constitution moléculaire des corps. Dans des recherches antérieures, j'ai montré que les substances douées d'une action sur la lumière polarisée devaient être assimilées à ces assemblages, si fréquents dans les règnes végétal et animal, dont la dissymétric est telle, qu'on peut en imaginer d'autres identiques, quoique non superposables: par exemple, les membres droits et les membres gauches; par exemple, ces plantes, dont la ligne d'insertion des feuilles est une spirale dextrorsum ou sinistrorsum. Dans un cas, on se le rappelle, j'ai découvert les gauches des

⁽¹⁾ Le bimalate d'ammoniaque, par soustraction de 5 molécules d'eau à 200 degrés, et l'acide aspartique par soustraction de 3 molécules, deviennent inactifs. On peut attribuer la perte de la propriété rotatoire à plusieurs causes: 10 à l'action de la chaleur; 20 à l'expulsion de l'eau, le groupe moléculaire étant dissymétrique avant la perte de l'eau, par la disposition des atomes de cette substance au sein du groupe; 30 on peut enfin supposer que la propriété rotatoire résidait dans l'arrangement relatif des molécules d'eau et des molécules du groupe déshydraté.

Il serait très-utile, pour avancer la solution de cette importante question, de soustraire les molécules d'eau des groupes actifs à une basse température, et de rechercher si la propriété rotatoire disparaît encore dans ces conditions.

substances droites déjà connues. Aujourd'hui nous voyons que les combinaisons actives sur la lumière polarisée peuvent être assez peu altérées dans leur groupement moléculaire constitutif, pour conserver, sans exception, toutes leurs propriétés chimiques, en perdant seulement dans leurs molécules constituantes cette dissymétrie spéciale qui produit le caractère droit ou gauche.

Aucun composé dans la science ne peut être rapproché des substances qui viennent de nous occuper, si ce n'est l'essence de térébenthine active ordinaire et l'essence de térébenthine inactive retirée, par l'action de la chaleur et de la chaux vive, du camphre artificiel solide de térébenthine. Mais je ne doute pas que ce nouveau genre d'isomérie ne soit propre en général aux substances douées de la propriété rotatoire, et que des exemples du même ordre se multiplieront, aujourd'hui que l'attention est appelée sur cette nouvelle classe de produits chimiques.

MÉMOIRE SUR L'INDUCTION ÉLECTRODYNAMIQUE;

PAR M. RICCARDO FELICI (de Pise).

Il est toujours nécessaire, pour faire la théorie d'un ordre de phénomènes, de connaître un certain nombre de faits que l'on peut énoncer mathématiquement, et qui dépendent du plus petit nombre possible de circonstances. Le but de ce Mémoire est de faire connaître des faits de cette nature, dans le cas des courants induits par un circuit voltaïque.

- 19. Nous allons démontrer, par l'expérience, le fait suivant :
- a. « La force des courants induits, en ouvrant ou bien » en fermant le circuit voltaïque, est simplement propor- » tionnelle à celle des courants inducteurs. »

Ayant pris un cylindre de bois, d'environ 248 milli-

mètres de diamètre, j'y ai fait, dans un plan normal à l'axe, un seul tour du fil de cuivre qui devait former le circuit induit; et j'ai formé ainsi, bien exactement, un anneau que je nommerai l'anneau induit. Les deux bouts de fil restant étaient en communication avec le galvanomètre. Avec le fil de la pile, j'ai fait dans le cylindre, d'une manière semblable, deux autres anneaux égaux, que je nommerai les inducteurs, l'un au-dessus et l'autre au-dessous de l'anneau induit. Tous lesdits fils étaient couverts de soie.

Les fils qui servaient à faire communiquer l'anneau induit avec le galvanomètre, et les anneaux inducteurs avec la pile, étaient aussi en communication avec un appareil bien connu des physiciens, et qui est composé de plusieurs roues, lesquelles, en tournant, effectuent rapidement dans les deux circuits une suite d'ouvertures et de fermetures, de manière à ne laisser entrer dans ledit galvanomètre que les courants induits dans la même direction, c'est-à-dire seulement ceux produits, ou en ouvrant ou bien en fermant le circuit de la pile. De cette manière, on peut envoyer, dans un temps très-petit, un grand nombre de courants induits au galvanomètre, lequel peut ainsi donner des indications incomparablement plus grandes que celles que l'on pourrait avoir en ouvrant ou en fermant une seule fois le circuit inducteur. Je suppose toujours l'usage d'un tel appareil dans les expériences que je vais décrire.

Les fils du circuit induit, lesquels communiquaient avec l'anneau, étaient tordus ensemble, et l'on avait fait la même chose aux fils du circuit inducteur, lesquels allaient à la pile et aux anneaux. D'après cette disposition, je n'avais pas à tenir compte des actions inductrices relatives aux parties des circuits qui ne composaient pas les anneaux; et je préviens ici, une fois pour toutes, que j'ai fait usage d'une disposition semblable dans tout le cours de mon travail.

Le galvanomètre du circuit induit était assez sensible pour donner une indication de 60 degrés, lorsqu'il était parcouru par le courant d'un seul couple thermo-électrique de fer et de cuivre, sous l'action de la simple chaleur de la main. Dans la suite de ce Mémoire, ce sera toujours de ce galvanomètre que j'entendrai parler.

Ma pile était composée de plusieurs couples à la Grove. Maintenant, pour plus de clarté, nous observerons que lesdits anneaux sont égaux et parallèles entre eux, et avec leurs centres sur la même normale à leurs plans. Deux cas peuvent se présenter : dans l'un, les courants des anneaux inducteurs ont la même direction; dans l'autre, ces mêmes courants sont dirigés en sens contraire. Dans le premier cas, les effets des actions inductrices se joignent ensemble pour donner un plus grand courant sur l'anneau induit; dans le dernier cas, ces mêmes effets, dans le même anneau, se détruisent entre eux tout à fait, ou seulement en partie, pour donner un courant induit moindre. Lorsque les distances des anneaux inducteurs de l'anneau induit étaient égales entre elles, l'aiguille du galvanomètre restait à zéro degré dans le dernier cas; mais il suffisait de faire usage de quatre couples à la Grove, et d'une bien petite différence dans ces distances, lorsqu'elles ne surpassaient pas de beaucoup la valeur de 10 centimètres, pour déterminer une indication de 30 degrés à peu près dans le galvanomètre. Voyons maintenant les expériences qui servent à démontrer le fait marqué (a) au commencement de ce Mémoire.

2°. J'ai choisi un faisceau de fils très-fins, de cuivre, recouverts de soie, et d'une longueur à peu près égale à la circonférence de mes anneaux; j'ai tordu ensemble leurs extrémités, auxquelles j'avais enlevé l'enveloppe isolante, de manière à ce que le courant de la pile qui devait parcourir le faisceau devait encore se diviser dans le même temps en parties égales entre les fils. J'ai interposé un tel faisceau dans le circuit de la pile, et je l'ai substitué au fil qui

composait l'un des anneaux inducteurs. Dans cette expérience, lorsque les courants inducteurs étaient dirigés en sens contraire, et que les distances des anneaux étaient égales, il n'y avait pas de déviation au galvanomètre, c'est-à-dire que, ainsi que le lecteur l'aura déjà compris, je n'avais obtenu aucun courant induit, soit en ouvrant, soit en fermant le circuit de la pile. On était, par conséquent, porté à admettre qu'un nombre n de courants inducteurs, égaux à $\frac{k}{n}$, produirait le même courant induit qu'un seul courant égal à leur somme k; et tout cela est parfaitement d'accord avec le fait (a).

Nous démontrerons à présent un autre fait.

¿. « La force des courants induits est indépendante de
 » la nature des métaux qui composent les circuits. »

D'après ce que nous avons dit, il est facile de comprendre que pour démontrer le fait (b) il suffira de substituer, tour à tour, à l'un des anneaux inducteurs de cuivre, un anneau de zinc, de fer, etc., également interposé dans le circuit de la pile, et j'ai trouvé, comme dans le cas précédent, que les actions inductrices des deux anneaux étaient égales.

Après cela, on doit faire communiquer l'anneau du milieu avec la pile, et non pas avec ledit galvanomètre, et les deux autres anneaux avec le galvanomètre seulement. On obtiendra ainsi deux anneaux induits, et un seul anneau inducteur. On disposera le tout de manière à ce que les deux courants induits soient dirigés en sens contraire dans le galvanomètre. Cela fait, en substituant à l'un des anneaux induits, de cuivre, un anneau d'un métal différent, et continuant toujours le reste de l'expérience comme on l'a déjà indiqué, on rendra complète la démonstration cherchée.

On peut aussi vérifier le fait suivant avec la même méthode.

c. « La force des courants induits est indépendante de

- » la grandeur des sections des fils qui composent les circuits.»
- 3°. Je vais décrire une expérience qui me fournira l'occasion de développer encore mieux la description de ma méthode expérimentale. J'avais deux cylindres semblables au précédent; j'ai fait dans chaque cylindre, avec la même méthode que pour les autres, un anneau avec le même sil de circuit induit; je nommerai les induits ces deux derniers anneaux communiquant avec le galvanomètre. Avec le fil de la pile j'ai formé, d'une manière semblable, dans chaque cylindre, un anneau inducteur, à 10 centimètres à peu près de distance de l'induit. Les deux cylindres étaient à une distance assez grande pour ne pas s'influencer réciproquement. Nous avons ici deux couples, chacun composés d'un anneau inducteur et d'un anneau induit ; si les deux courants induits qui en résultent sont dirigés en sens contraire, et si les distances des anneaux sont les mêmes dans les deux cylindres, il n'y aura pas de déviation au galvanomètre, bien entendu en ouvrant ou en fermant le circuit de la pile. Mais, toutes les autres circonstances restant les mêmes, on pourra composer les anneaux avec plusieurs tours de fils des circuits, superposés étroitement l'un sur l'autre. Supposons que l'on ait m tours du fil du circuit induit, et n tours du fil du circuit inducteur, pour les anneaux de l'un de ces cylindres; que m' et n' soient les nombres relatifs à l'autre cylindre. Cela posé, l'expérience nous indique que pour que ledit équilibre subsiste encore, il faut que l'on ait l'équation mn = m'n', dont l'interprétation est assez claire par elle-même.
- 4°. J'ai décrit toutes ces expériences, non-seulement parce qu'elles nous apprennent, avec beaucoup de clarté, les lois les plus simples du phénomène, mais aussi parce qu'elles font apprécier la valeur d'une méthode expérimentale dont les plus grands avantages sont les suivants:

De parvenir à des résultats indépendants des longueurs réduites des circuits induits:

De rendre aussi les expériences indépendantes d'une variation dans la force de la pile;

De réduire les actions inductrices à se mesurer par ellesmêmes, au moyen de leurs effets dans le galvanomètre, dont l'aiguille agit ici absolument comme la flèche de la balance la plus délicate;

De ne pas s'exposer aux erreurs qui suivent toujours la mesure des courants par le degré d'un galvanomètre.

5°. En suivant les analogies qui existent entre les effets de l'induction électrodynamique et beaucoup d'autres phénomènes relatifs au magnétisme et à l'électrostatique, j'ai 'été porté à croire qu'on ne pourrait pas, dans l'état actuel de la science, juger impossible que les circuits voltarques exercassent sur les molécules des corps conducteurs une action permanente. Une telle action pourrait aussi produire, dans l'état d'équilibre naturel des fluides électriques, des changements permanents, dont les effets nous seraient encore inconnus. Selon cette manière de voir, en fermant ın circuit voltarque, ou bien en le portant déjà fermé en résence d'un corps conducteur, il y aurait un mouvement les fluides impondérables, troublés dans les molécules du nême corps, par un changement dans les actions extéieures. Ce mouvement serait ce que nous avons nommé ourant d'induction, dont l'intensité, dans un temps donné, erait dépendante de la quantité d'électricité décomposée lans le même temps, et « l'action de fermer instantanément un circuit voltaïque, dans une position quelconque relativement à l'induit, décomposerait la même quantité » d'électricité que le mouvement du même circuit vol-» taïque fermé, qui arriverait à ladite première position » en partant d'une autre, dans laquelle la force inductrice » scrait nulle sur l'induit. »

Je suis bien loin de vouloir exiger que le lecteur croie à de semblables idées, auxquelles je ne me fie pas trop moi-

même; mais elles m'ont conduit à des faits indépendants, par leur nature, de toute hypothèse.

Lorsqu'un circuit inducteur est en mouvement, il engendre dans chaque instant un courant induit infiniment petit, et pendant un temps quelconque, ce sera un intégral, une somme de courants infiniment petits, qui sera développée. Cela posé, et en suivant les susdites suppositions, j'ai été conduit à chercher, au moyen de l'expérience, le fait suivant:

N,

Ħ

'n

P

į

d. « La somme A de tous les courants induits, sur un » circuit conducteur, par un circuit voltaïque fermé et en » mouvement, pendant le passage de ce dernier d'une po-, » sition dans laquelle il ne pourrait pas produire, soit en » l'ouvrant, soit en le fermant, aucun courant induit sur » le premier circuit, à une autre position quelconque, est » égale au courant B que l'on peut obtenir en ouvrant et en » fermant le même circuit inducteur placé exactement » dans la dernière position. »

Si la vélocité du circuit inducteur est assez grande pour que les courants induits dans ledit passage, de la première à a dernière position, viennent à agir presque en même temps ur l'aiguille du galvanomètre, c'est-à-dire avant que ladite aiguille se soit sensiblement déplacée de sa position naturelle, l'effet de ces courants partiels équivaudra, dans le galvanomètre, à celui d'un seul courant précisément égal à leur somme; et, en pareil cas, on pourra vérifier le fait (d) par l'expérience.

Dans les expériences du mouvement des circuits voltaïques, ou, ce qui est la même chose, des circuits induits, on est obligé d'avoir recours à un mouvement de rotation, à peu près semblable à celui que nous allons décrire; et l'on doit donner aux circuits des formes et des positions relatives, telles que, pendant ledit mouvement de rotation, il y ait toujours une position dans laquelle, en y fixant les circuits, on n'aurait aucune induction, ni en ouvrant ni en fermant le circuit inducteur. Voici comment j'ai rempli ces conditions:

6°. J'ai pris trois roues de bois égales, de 248 millimètres de diamètre et de 10 millimètres de grosseur; chacune d'elles avait deux rainures, destinées à y recevoir le fil conducteur couvert de soie. L'une de ces rainures était faite tout le long d'un diamètre; et l'autre exactement circulaire, et pratiquée sur la grosseur de la roue, se coupait avec la première dans deux de ses points diamétraux.

J'ai commencé par fixer un point du fil conducteur à une des extrémités de la rainure diamétrale, puis, en le passant dans la même rainure et dans une des deux moitiés de la rainure circulaire, c'est-à-dire en décrivant un D, je suis revenu à la même extrémité où j'avais fixé mon fil, et d'où j'étais parti.

Cela fait, j'ai continué à placer le fil sur la rainure diamétrale et dans la même direction qu'auparavant; mais, en décrivant l'autre moitié de la rainure circulaire qui restait, je suis revenu de nouveau à mon point de départ; en ayant ainsi décrit un nouveau D, dont la courbure était tournée en sens contraire de la courbure du premier D. Les deux lignes droites des D étaient exactement superposées.

J'ai obtenu, par une telle opération, avec les trois roues, trois circuits égaux.

J'ai placé ces circuits sur les trois roues, avec leurs centres sur une même droite horizontale et perpendiculaires à leurs plans.

Le circuit du milieu était en communication avec le galvanomètre, et les deux autres faisaient partie du même circuit de la pile. J'avais, par ce moyen-là, un circuit induit placé entre deux circuits inducteurs.

Supposons maintenant que les courants inducteurs soient dirigés relativement à l'induit en sens contraire, et que les rainures diamétrales des inducteurs soient parallèles entre elles, et aussi que tout le reste de l'expérience soit disposé conformément aux expériences que nous avons déjà décrites.

Dans ce cas, si les nombres des tours du fil de la pile dans chacun des circuits inducteurs sont égaux (c'est-à-dire si l'on a, pour les deux circuits, répété le même nombre de fois l'opération que nous avons déjà décrite, pour en faire un seul, d'un seul tour), le circuit induit sera placé entre deux forces égales et contraires, lorsqu'il sera dans le point du milieu de la distance des circuits inducteurs; et il n'y aura pas de courants induits, ni en ouvrant ni en fermant le circuit de la pile: il y aura équilibre.

Ò,

'n,

l

e ù

H.

N

ġ

Mais, si lesdits nombres de tours ne sont pas égaux par les deux inducteurs, une telle position d'équilibre se trouvera, d'après l'expérience, être plus près de l'un que de l'autre inducteur.

Je suppose que l'on ait trouvé une position semblable quelconque d'équilibre, dans le cas où la rainure diamétrale de l'induit est parallèle aux deux autres rainures, toujours fixées et parallèles entre elles, pendant tout le cours de l'expérience.

Le lecteur qui aura bien compris la forme de mes trois circuits verra que, lorsque la rainure diamétrale du circuit induit est dans la direction perpendiculaire aux rainures diamétrales des inducteurs, il n'y aura pas de courant induit, ni en ouvrant ni en fermant le circuit de la pile. On verra encore aisément que le courant induit par un seul des inducteurs, en fermant ou en ouvrant le circuit de la pile, courant qui est toujours seul dans ledit cas des rainures perpendiculaires entre elles, devient le plus grand possible, lorsque la rainure diamétrale de l'inducteur est parallèle à celle de l'induit.

En supposant toujours fermé le circuit de la pile, le passage rapide du conducteur induit de la position normale, desdites rainures, à la position parallèle, dans une rotation de 90 degrés autour de la droite horizontale qui passe par les centres des trois circuits, sera la cause d'un courant induit.

Mais si, après avoir décrit 90 degrés, le conducteur induit poursuit sa rotation, les autres 90 degrés qui seront ainsi décrits, de l'autre côté du plan qui passe par les rainures diamétrales des inducteurs, causeront un autre courant induit, dirigé en sens contraire du premier. Cela, toujours à cause de la disposition générale de l'expérience.

Figurons-nous maintenant que le circuit induit traverse assez rapidement (il n'y aura pas besoin d'une grande rapidité) et continuellement autour de son centre, qui est immobile sur ladite droite horizontale; et que le plan du même circuit reste toujours parallèle aux plans des deux circuits inducteurs. Imaginons-nous de plus que, par la rotation même dudit circuit, et par un moyen facile à imaginer, il ne puisse entrer dans le galvanomètre que les courants dirigés tous dans le même sens, c'est-à-dire ceux du même signe.

Généralement l'aiguille du galvanomètre déviera à gauche ou à droite, selon les distances du circuit induit des inducteurs; mais l'expérience indique que dans le cas où ces mêmes distances sont celles où il y a déjà le cas décrit d'équilibre, entre les forces inductrices des deux inducteurs (c'est-à-dire dans le cas où les rainures diamétrales des trois circuits sont parallèles entre elles, et que l'on n'obtient pas de courant induit sensible en ouvrant ou bien en fermant le circuit de la pile), il n'y a pas de courant induit sensible au galvanomètre pendant le mouvement du conducteur induit.

Voilà donc que, dans notre expérience, l'équilibre qui a lieu dans le cas des courants induits par les interruptions du circuit voltaïque, se vérifie encore dans ledit cas de courants induits par le mouvement du même circuit fermé; ce qui exige que le courant induit par l'un quelconque des deux inducteurs, en fermant ou bien en ouvrant le circuit de la pile, et dans le cas où sa rainure diamétrale est parallèle à celle de l'induit, soit égal à la somme des courants induits pendant le passage de la position normale à la parallèle desdites rainures.

On pourrait répéter la même expérience avec des conducteurs d'une autre forme; mais il faudrait avoir égard à ce que, pendant la rotation de l'induit, les forces inductrices contraires des deux inducteurs acquièrent, séparément, leur maximum et leur minimum d'effet, dans les mêmes instants pour tous les deux mêmes inducteurs.

Cette expérience, à dire vrai, ne prouve pas directement l'égalité dont il est question dans l'énoncé du fait (d); mais elle prouve bien tout ce que, dans notre cas, il peut y avoir de plus important en théorie, c'est-à-dire que le rapport des deux quantités que l'on a nommées A et B est une quantité constante dans tous les cas.

- 7°. Le but de mon travail étant de découvrir des expériences propres à établir une théorie, j'ai été amené, par une raison très-évidente, pour quiconque se rappelle la méthode suivie par Ampère dans sa théorie mathématique des phénomènes électrodynamiques, à vérifier par l'expérience le fait suivant :
- e. « On peut substituer, à une portion très-petite et » rectiligne d'un circuit conducteur, une autre portion » très-petite aussi, mais courbe, pourvu que les extré-» mités de cette dernière coïncident exactement avec les » extrémités de la première portion. De cette manière, si » l'on fait la même substitution pour toutes les portions » très-petites et rectilignes dans lesquelles on peut diviser » un conducteur filiforme quelconque, on vient à former » un deuxième conducteur à zigzag, sinueux, dont les » points de rencontre avec le premier seront séparés l'un » de l'autre par des distances très-petites. Or, l'expérience

» nous démontre que ces deux conducteurs parcourus par
» le même courant de la pile auront la même action indui» sante extérieure, relativement à un circuit induit quel» conque; ou bien qu'un circuit inducteur quelconque
» agirait avec la même force sur tous les deux, s'ils faisaient
» partie d'un circuit induit. »

En suivant ma méthode, il est très-facile de vérifier un tel fait, n'ayant à faire pour cela qu'une expérience exactement semblable à celle que nous connaissons déjà, et qui vérifie le fait (b); le tout se réduisant à substituer, dans une pareille expérience, un anneau circulaire et sinueux, formé autour du cylindre, à l'un des deux anneaux déjà décrits; il faudra seulement avoir égard à ce que la distance des anneaux soit beaucoup plus grande que l'amplitude des zigzags.

- 8°. On sait que la discussion mathématique d'un tel fait détermine la forme générale de la formule algébrique qui donne, dans le cas des phénomènes électrodynamiques découverts par Ampère, la force avec laquelle deux éléments d'un circuit voltaique se repoussent ou s'attirent; force dirigée selon la droite qui joint les points du milieu des éléments. On comprend aussi que, dans notre cas, un tel fait détermine la forme générale de la formule algébrique propre à exprimer la force électromotrice induite par un élément inducteur dans un induit. Une telle formule, qui dépend de la direction relative des deux éléments et de leur distance réciproque, contient deux constantes dont la valeur doit être déterminée par l'expérience. C'est à la complète détermination de ces constantes que le fait (f) suivant est utile.
- f. « Dans le cas de deux anneaux, induit et inducteur, » égaux, parallèles et avec leurs centres sur la même droite » normale à leurs plans, la force des courants induits croît » proportionnellement aux diamètres des anneaux, lorsque » le rapport des distances aux diamètres des mêmes anneaux » est une quantité qui reste constante. »

bint

aco

Her

à.de

rid

٠: ;

100

Èla

J'ai pris deux cylindres de bois dont les diamètres étaient dans le rapport de n à l'unité, n étant un nombre entier. Avec le fil du circuit induit et avec celui de l'inducteur, j'ai fait sur chacun de ces deux cylindres deux anneaux, dont l'un était l'induit et l'autre l'inducteur; et tout cela avec la même méthode que j'ai décrite pour les expériences exposées dans le commencement de ce Mémoire. Les deux courants induits par les interruptions du circuit voltaïque étaient dirigés en sens contraire dans le galvanomètre. Supposons, pour plus de simplicité, que le nombre de tours de fil dont les anneaux inducteurs sont formés par le circuit de la pile, soient m, m'; m étant le nombre relatif au cylindre d'un plus grand diamètre, et supposons que les anneaux induits soient formés par un seul tour du circuit induit qui est en communication avec le galvanomètre.

Cela posé, l'expérience nous démontre que si l'on a, par exemple, n=2, il y a équilibre au galvanomètre, c'est-à-dire que les deux courants induits par les deux inducteurs sont égaux, lorsque la distance des anneaux dans le cylindre du plus grand diamètre est le double de la distance des anneaux dans l'autre cylindre, et lorsque le nombre m' est le double de m.

La généralisation d'un tel résultat est facile, pour une valeur quelconque de n, et elle conduit à la démonstration cherchée.

Je dois encore ajouter que le fait (f) est très-aisément généralisable à deux polygones plans et égaux, avec leurs centres sur la normale commune à leurs plans, et avec leurs côtés égaux parallèles.

9°. Voilà tout ce que j'avais à dire; et c'est principalement sur les derniers faits que j'appelle l'attention du lecteur, parce que je crois qu'ils sont propres à servir de base à la vraie théorie mathématique des phénomènes d'induction.

Ce n'est pas ici le lieu d'établir des calculs, je vais seule-

. ment énoncer la loi qui me semble pouvoir être admise pour la valeur de la force électromotrice induite par un élément inducteur sur un induit, et cela dans le cas des circuits filiformes et des courants induits, soit en ouvrant, soit en fermant un circuit voltaïque.

Soient:

- ds, ds' les longueurs des deux éléments, induits et inducteurs;
- r la distance de leurs points du milieu;
- θ, θ' les angles que ds et ds' font avec un même prolongement de la distance r;
 - k une constante dépendante de la force de la pile;
 - E la force électromotrice élémentaire. On aura

$$E = k \frac{ds.ds'}{r} \cos \theta \cdot \cos \theta'.$$

Le vrai cas, le cas plus général de la nature est celui des courants induits par le mouvement d'un circuit voltaïque fermé; et alors, si l'on réfléchit au fait (d), on verra que, pour avoir la valeur de la force électromotrice élémentaire engendrée par un changement infiniment petit dans la position relative des deux éléments, il faudra différentier la valeur précédente, ce qui fera dépendre la nouvelle force électromotrice de la valeur de $\frac{1}{r^2}$.

SUR LA PRODUCTION DIRECTE DES HYDRACIDES, A L'AIDE DES CORPS POREUX;

PAR M. B. CORENWINDER, Membre de la Société nationale des Sciences de Lille.

Lorsque Doebereiner fit connaître la propriété remarquable du platine divisé de provoquer des actions chimiques, il su facile de prévoir qu'il y avait dans ce sait cu-

rieux le germe de nombreuses découvertes, intéressantes soit par leur valeur scientifique, soit par leur application possible à l'industrie, souvent par la lumière qu'elles apportent dans la théorie des phénomènes naturels.

Ainsi tous les chimistes connaissent le parti que M. Kuhlmann tira de l'emploi du platine divisé ou en éponge pour provoquer des réactions curieuses qui lui permirent d'expliquer, d'une manière satisfaisante, le phénomène de la nitrification. On se souvient que, entre autres actions importantes, il signala la préparation de l'acide nitrique par l'oxygène et l'ammoniaque, et, réciproquement, celle de l'ammoniaque par l'hydrogène et des combinaisons nitreuses.

Le but de ce Mémoire est de faire connaître les résultats de quelques expériences nouvelles que j'ai faites à l'aide des corps poreux. Je suis parvenu, par leur intermédiaire, à combiner l'hydrogène avec différents métalloïdes, tels que l'iode, le brome, le soufre et le sélénium, qui ne se combinent pas avec lui par l'action seule de la chaleur. Lorsque les circonstances le permettaient, j'ai fait usage de mousse de platine; dans le cas où ce dernier corps aurait été susceptible de s'altérer au contact d'un des métalloïdes employés, j'ai remplacé la mousse de platine par des fragments de pierre ponce.

En opérant de cette manière, j'ai pu produire directement les hydracides minéraux suivants:

Avec la mousse de platine, les acides Iodhydrique;
Bromhydrique.

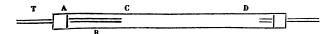
Avec la ponce les acides
Sulfhydrique;
Sélenhydrique.

J'ai essayé encore un grand nombre d'expériences avec ces mêmes agents; les résultats obtenus n'ont été ni assez intéressants, ni assez inattendus pour qu'il convienne de les rapporter. Je signalerai cependant ce fait, que le phosphore et l'hydrogène sont sans action l'un sur l'autre lorsqu'on les fait passer dans un tube contenant de la ponce chauffée graduellement jusqu'au rouge. M. Kuhlmann a constaté, il y a quelques années, que l'azote et l'hydrogène ne se combinent pas non plus sous l'influence des corps poreux. Voici donc une nouvelle analogie à ajouter à celles que présentent déjà l'azote et le phosphore dans leurs relations avec les autres corps.

Acide iodhydrique.

Jusqu'à présent l'iode et l'hydrogène n'ont pas été combinés directement, même en faisant passer simultanément ces deux corps à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge; mais si l'on fait absorber de la vapeur d'iode par de l'éponge de platine, et si l'on soumet ensuite cette éponge à l'action d'un courant d'hydrogène sec dans un tube de verre chauffé modérément, il y a production, à l'instant même, d'épaisses vapeurs d'acide iodhydrique mélangées d'hydrogène en excès.

En opérant ainsi, l'action est fort limitée, et une grande quantité d'iode non altérée est entraînée par l'hydrogène. Aussi vaut-il mieux porter successivement la vapeur d'iode en contact avec la mousse de platine, et pour cela j'adopte la disposition d'appareil que voici:



ll est bon de placer en C un diaphragme, pour ne volatiliser l'iode qu'au moment opportun.

Je fais arriver lentement un courant d'hydrogène lavé et desséché par le tube T, qui s'enfonce de 1 décimètre environ dans le tube principal. De A en B, je place quelques fragments d'amiante. De B en C de l'iode; de C en D de la mousse de platine récemment calcinée. L'appareil étant plein d'hydrogène, je porte le platine à une température de 3 à 400 degrés, et je produis alors un dégagement fort lent de vapeur d'iode pour éviter qu'il en échappe à l'action de la combinaison. On peut adapter à cet appareil une première éprouvette contenant un peu de sulfure de carbone, qui retient fort bien l'iode, puis un ou deux flacons contenant de l'eau distillée pour absorber l'acide iodhydrique formé. En peu de temps on obtient une dissolution qu'il suffit de chauffer jusqu'à l'ébullition pour chasser le peu de sulfure de carbone entraîné par le courant d'hydrogène. L'acide obtenu est alors parfaitement pur, ainsi que je m'en suis assuré par toutes les réactions nécessaires.

Acide bromhydrique.

On sait déjà que M. Balard a combiné directement le brome et l'hydrogène en faisant passer simultanément ces deux corps dans un tube de porcelaine chaussé au rouge. Dans ces conditions, l'action est nécessairement limitée; j'ai pu la rendre complète en utilisant la mousse de platine, et produire en peu de temps de l'acide bromhydrique trèspur.

Mon appareil consiste en un tube de verre rempli de mousse de platine, auquel j'adapte une petite cornue contenant du brome et un flacon muni de ses tubes accessoires pour produire de l'hydrogène pur et sec. La cornue est placée dans un bain d'eau que l'on entretient à une température peu élévée, et le tube est chauffé avec modération. Si l'on opère soigneusement, tout le brome est transformé en acide bromhydrique, qu'on peut recueillir dans l'eau.

Acide sulfhydrique.

En faisant traverser par du soufre en vapeur et de l'hydrogène un tube de verre contenant des fragments de pierre ponce chauffés à 400 degrés environ, il se produit de l'acide sulfhydrique en abondance. La disposition d'appareil est la même que pour l'acide iodhydrique. On peut recueillir l'acide sulfhydrique dans une dissolution alcaline ou dans de l'eau bouillie.

Acide sélenhydrique.

La facilité avec laquelle le soufre et l'hydrogène se combinent sous l'influence de la ponce, me fit prévoir qu'il en serait de même de l'hydrogène et du sélénium. En opérant dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient l'acide sélenhydrique, reconnaissable à tous ses caractères faciles à constater.

Ces expériences démontrent d'une manière synthétique la composition des acides iodhydrique, bromhydrique, sulfhydrique et sélenhydrique. Il n'y avait certainement à conserver aucun doute sur la nature des éléments qui forment ces hydracides, l'analyse nous avait suffisamment éclairés sur ce sujet; mais il est évident que l'intérêt de la science s'accroît, quand les preuves sont multipliées et quand les deux méthodes d'investigation, l'analyse et la synthèse, conduisent aux mêmes résultats.

L'usage des corps poreux dans les réactions chimiques est digne de fixer sérieusement l'attention; il y a dans ces corps une force puissante, peu dispendieuse, qui permet d'atténuer l'action du calorique, et qui est destinée peut-être à s'introduire un jour dans les procédés des arts et de l'industrie.

NOTE SUR LA VITESSE DU SON;

PAR M. A. BRAVAIS, Professeur à l'École Polytechnique.

En lisant, dans le dernier cahier de ce recueil (*), le Mémoire de M. Potter sur la vitesse du son, il m'a paru qu'il n'était guère possible de laisser sans réponse la théorie de l'auteur; en esset, elle ne tendrait à rien moins qu'à renverser la formule de Laplace, basée, comme on sait, sur les essets thermiques alternativement inverses qui accompagnent la propagation du son.

M. Potter supprime, dans l'expression du carré de la vitesse du son, le facteur $\frac{c}{c_1}$ de Laplace, qui représente le rapport de la chaleur spécifique sous pression constante à la chaleur spécifique sous volume constant; mais, d'autre part, d'après une manière inexacte de considérer les contractions et dilatations, il multiplie ce nombre par 3, et en même temps, par suite d'une certaine combinaison des pressions antagonistes qui agissent sur l'élément gazeux, il divise la force motrice de cet élément par le nombre 2: ayant ainsi substitué le facteur $\frac{3}{2}$ au facteur $\frac{c}{c_1}$ de Laplace, il termine en disant que l'accord est parfaitement rétablientre la théorie et l'expérience.

Je vais essayer de faire voir que ces différentes propositions sont erronées. Et d'abord M. Potter paraît croire que le froid, dégagé par la dilatation, tend à rendre la vitesse du son de $\frac{1}{6^e}$ plus petite. Or, jamais Laplace n'a eu une parcille opinion, et il est facile de s'en assurer en jetant les yeux sur le Mémoire inséré dans la Connaissance des

^(*) Tome XXXIII, page 327.

Temps de 1825 (*), où Laplace cite à l'appui de sa théorie deux expériences: l'une de MM. Clément et Desormes, qui avaient opéré sur l'air par voie de condensation; l'autre de MM. Gay-Lussac et Welther, qui avaient opéré, au contraire, par voie de raréfaction. Les deux méthodes donnent également pour le quotient de la variation de pression par la variation de densité, un nombre qui surpasse celui déduit de la loi de Mariotte, et cela, à fort peu près, dans le rapport de 1,37 à l'unité. Quant au fond de l'objection, nous n'avons guère à nous en occuper. Il est évident que le froid de dilatation accélère la vitesse du son autant que le fait la chaleur de condensation.

M. Potter ajoute, un peu plus loin, qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de la chaleur dégagée par les condensations, ni du froid produit par les dilatations: car la vitesse du son ne varie, dit-il, ni avec son intensité, ni avec sa gravité ou son acuité.

Quant à l'acuité du son, on remarquera qu'elle dépend du mode d'alternance des ébranlements successifs, et n'a rien de Commun avec la vitesse de propagation de ces mêmes ébra nlements. La non-influence de l'intensité du son sur sa vitesse, pour des ébranlements forts ou faibles, prouve seu lement que la force motrice de l'élément gazeux reste con stamment proportionnelle à la dissérence des condensations en avant et en arrière de l'élément. Ce résultat pasuffisamment évident, à priori, du moins pour un état do né de la pression barométrique de l'air, et pour de petites condensations, du genre de celles qui se produisent ord inairement dans le mouvement des ondes sonores ; mais il est clair que cela ne préjuge rien quant à la valeur absolue du rapport existant entre la dissérence des pressions su r les faces antérieure et postérieure et la dissérence des condensations au contact de ces mêmes faces : or c'est uni-

^(*) Pages 304 et 306.

quement sur la valeur absolue de ce rapport que porte la discussion actuelle.

J'arrive maintenant aux calculs de M. Potter, dans lesquels il suppose des molécules cubiques, ce que nous accorderons sans difficulté, quoiqu'une telle manière de voir soit loin d'être démontrée; mais ce n'est pas là qu'est le véritable désaccord entre la nouvelle et l'ancienne théorie. Allant plus loin, M. Potter suppose que, pendant la propagation du mouvement, non-seulement la dimension d'un de ces cubes, parallèle à l'axe de la propagation, éprouve des condensations ou dilatations, mais que les deux autres dimensions, les dimensions transversales, éprouvent les mêmes condensations ou dilatations. Or cela ne peut, en aucune façon, être concédé; car, dans le cas du mouvement dans un cylindre indéfini, on sait fort bien qu'il n'y a aucune action exercée normalement contre les parois : et, dans le cas du mouvement dans un milieu illimité, la chose n'est guère moins évidente; car, si l'on considère, par exemple, une onde condensante très-mince, ayant pour centre le centre de l'ébranlement primitif, il est impossible d'admettre les condensations transversales, c'est-à-dire tangentielles à la couche, pour chacun des petits cubes qui la composent, sans admettre une raréfaction générale des espaces qui séparent ces cubes, et une semblable hypothèse, pour être défendue, malgré cette remarque, obligerait son auteur à de nouvelles suppositions complétement forcées et inadmissibles. Jusqu'ici, on n'a jamais supposé que, dans le mouvement ondulatoire de l'air par couches parallèles, il existât des vibrations transversales. Une telle manière de voir n'a été admise que pour la lumière, et, même dans ce cas, les vibrations transverses de l'éther sont considérées comme s'effectuant d'ensemble, c'est-à-dire sans changement de densité, sans contraction ni dilatation dans le plan de l'onde.

Quoi qu'il en soit, en substituant à la simple condensa-

tion linéaire suivant l'axe de la propagation, une condensation cubique, c'est-à-dire, de même valeur sur les trois dimensions, M. Potter arrive à une variation de pression trois fois trop grande, et il multiplie ainsi par 3 la force motrice de la tranche ou de l'élément gazeux.

Nommons maintenant, avec M. Potter, x l'abscisse du point ébranlé, situé dans l'axe de la propagation pris pour axe des x; cette abscisse se rapporte à l'état antérieur à l'ébranlement. Dans l'état de mouvement, x se change $\frac{cn}{dx}$, $\frac{\gamma}{dx}$, ou $\frac{d\gamma}{dx}$ —1, représente l'état de dilatation linéaire d'une tranche infiniment mince, normale à l'axe et passant par le point dont l'abscisse est x. Alors, si l'on donne, avec M. Potter, une épaisseur $2 \frac{dx}{dx}$, suivant l'axe, à l'élément gazeux dont on cherche le mouvement, son état de dilatation, étant représenté sur sa face postérieure par $\frac{d\gamma}{dx}$ —1, devra

l'être par $\frac{dy}{dx} - 1 + 2\partial x \frac{d(\frac{dy}{dx} - 1)}{dx}$ à sa face antérieure; l'excès de la dilatation antérieure sur la dilatation postérieure sera donc alors $2\partial x \frac{d^2y}{dx^2}$, et, si l'on prend la section trais sverse de l'élément pour unité de surface et la densité actuelle pour unité de densité, la pression propulsive corres pondante sera $2\partial x \frac{d^2y}{dx^2}$ Hg, H et g ayant les mêmes significations que dans le Mémoire de M. Potter. Enfin, si l'on divise par la masse, qui est égale à $2\partial x$, on aura la valeur de la force accélératrice $\frac{d^2y}{dt^2}$ qui sollicite l'élément à se mouvoir d'arrière en avant, et l'on tombera ainsi sur la formule connue et admise par Jous les physiciens,

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \operatorname{Hg} \frac{d^2y}{dx^2}.$$

Mais M. Potter ne raisonne pas ainsi; il cherche les va-

on en déduit

$$\sqrt{gH} = 279^{\mathrm{m}},63,$$

et

$$\sqrt{\frac{3}{2}g\,\mathrm{H}}=342^{\mathrm{m}},48.$$

En admettant la formule de Laplace, et $\frac{c}{c_1} = 1,37$, d'après le résultat des expériences citées au commencement de cette Note, on trouverait

$$\sqrt{g \, \text{H} \frac{c}{c_1}} = 327^{\text{m}}, 3;$$

mais M. Masson ayant répété les expériences de Clément et Desormes, en s'entourant de précautions toutes particulières, a trouvé $\frac{c}{c_i} = 1,419$ (*); avec cette nouvelle valeur, qui paraît mériter toute confiance, la formule donne

$$\sqrt{g H \frac{c}{c_1}} = 333^{\text{m}}, 1.$$

D'autre part, la discussion de toutes les observations faites jusqu'à ce jour sur la vitesse du son, a donné à M. Martins (**) et à moi, après leur réduction à zéro, le nombre

Ainsi le nombre de M. Potter s'écarte d'au moins 10 mètres de la vérité, tandis que l'on peut affirmer aujour-d'hui que la vitesse déduite de la théorie de Laplace diffère à peine de 1 ou 2 mètres de celle que fournit l'observation.

En rédigeant cette Note, je vois que le Mémoire de

^(*) Physique de Péclet, 4° édition, tome l, page 571. La citation de M. Péclet relate le nombre 1,41; mais je tiens de M. Masson lui-même que la moyenne de ses expériences donne le nombre 1,419.

^(**) Annales de Chimie et de Physique, 3º série, tome XIII, page 25.

M. Potter a soulevé, dans le *Philosophical Magazine*, une assez vive polémique, et que déjà MM. Rankine, Stokes et Haughton ont défendu la théorie de Laplace contre les objections de M. Potter.

EXTRAIT D'UNE LETTRE DE M. LE COLONEL JOAQUIN ACOSTA.

Sainte-Marthe, 17 janvier 1851.

...J'ai visité les volcancitos de Turbaco. Ce n'est pas, comme on le croit depuis cinquante ans, du gaz azote que dégagent ces volcans boueux, mais bien de l'hydrogène carboné d'une odeur bitumineuse due au pétrole qui surgit à la surface des boues. Je suis étonné que M. de Humboldt n'ait pas essayé d'allumer le gaz, il l'aurait vu brûler. La seule différence avec le gaz que dégagent les sources de pétrole de Mendes et Guaduas, consiste dans l'abondance. A Mendes et à Guaduas, cette abondance est telle, qu'une fois le gaz allumé, la flamme persiste, tandis que l'intermittence du dégagement à Turbaco empêche le gaz de continuer à brûler. L'hydrogène de Turbaco ne laisse pas, après sa combustion, le dépôt de soufre que forme celui de Mendes, Peladero, etc. Ainsi ce n'est pas du gaz azote que dégage le volcan de Turbaco, bien qu'on lise cela dans tous les livres de géologie publiés depuis le commencement du siècle.

Lès volcancitos de Turbaco sont une dépendance du grand phénomène des salses si développé dans le littoral de la province de Carthagène, et ayant pour foyer le volcan de Galera-Zamba, dont j'ai décrit la dernière éruption dans une Lettre adressée à M. Élie de Beaumont. Je lui en écrivis une autre sur la destruction des trachites du Ruiz et les inondations boueuses de la Cordilière centrale. Je me suis convaincu, en descendant la Madelaine, que

presque tous les *pènones* qu'on aperçoit ne sont autre chose que la boue consolidée des grandes inondations descendues à diverses époques et qui s'est déposée selon les circonstances et les obstacles, en différents endroits du fleuve. La nature du conglomérat trachitique superperposé au terrain diluvien est très-caractéristique. Je prépare une carte de la Madelaine où l'on trouvera indiqués tous les dépôts de cette nature, qui deviennent de moins en moins abondants à mesure que le fleuve approche de la mer.

NOTE SUR LES SELS AMMONIACO-COBALTIQUES SUROXYGÉNÉS;

PAR M. E. FREMY.

Ma priorité dans la découverte des sels ammoniaco-cobaltiques suroxygénés est nettement établie, comme le reconnaît M. Claudet, par la date même de ma publication à l'Académie.

Mais, comme la rédaction définitive de mon Mémoire peut encore être retardée de quelques semaines, je dois déclarer ici que le chlorhydrate ammoniaco-cobaltique, qui fait l'objet principal du travail intéressant de M. Claudet, et qui avait déjà été décrit d'une manière très-nette par M. Genth, rentre dans une série dont j'ai analysé depuis longtemps tous les termes. J'ai eu l'occasion de montrer à plusieurs chimistes non-seulement le chlorhydrate de la base ammoniaco-cobaltique dont parle M. Claudet, mais l'azotate qui cristallise d'une manière régulière, et que j'obtiens très-simplement en décomposant le chlorhydrate de la base précédente par l'azotate d'argent. J'ai obtenu également, à l'état cristallisé, le sulfate, le phosphate, le carbonate, le borate de la même base.

Cette série remarquable ne pouvait pas m'échapper, car elle résulte de la décomposition de tous les sels ammoniacocobaltiques suroxygénés; les composés qui la constituent sont, en général, peu solubles, et présentent tous une belle couleur carmin.

Le but de cette Note est donc de constater que, sans avoir eu connaissance des recherches de M. Claudet, j'ai étudié de mon côté les sels ammoniaco-cobaltiques de couleur carmin qui sont signalés par ce chimiste, et que, sans être accusé de plagiat, je pourrai consigner mes résultats relatifs à cette série dans le Mémoire que je termine en ce moment sur le cobalt.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAIT PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le Stibéthyle, un nouveau radical organique renfermant de l'Antimoine; par MM Lœwig et Schweizer (1);

On sait, par les beaux travaux de M. Bunsen, que l'arsenic peut se combiner à du carbone et à de l'hydrogène pour former un véritable radical organique, le cacodyle. L'existence de ce composé remarquable, et l'analogie bien connue de l'arsenic et de l'antimoine, ont fait penser à MM. Lœwig et Schweizer que l'on pourrait obtenir, avec ce dernier métal, un composé analogue au cacodyle. L'expérience est venue confirmer ces prévisions. Dans quelques cssais préliminaires sur l'action de l'éther bromhydrique sur l'antimoniure de potassium, ces chimistes ont obtenu un liquide incolore, plus dense que l'eau, et répandant à l'air d'épaisses fumées blanches. L'analyse leur a démontré, plus tard, que ce liquide renfermait de l'antimoine, uni à

⁽¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm., tome LXXV, page 315.

du carbone et de l'hydrogène dans les rapports nécessaires pour faire de l'éthyle (1). C'est en raison de cette composition particulière que ce corps a reçu le nom de *stibéthyle*.

L'antimoniure de potassium, qui sert à la préparation du stibéthyle, peut être préparé par la calcination d'un mélange intime de 5 pour 100 de tartre brut, et de 4 pour 100 d'antimoine. Le mélange est chauffé lentement dans un creuset couvert, jusqu'à carbonisation du tartre, puis il est exposé, pendant une heure, à l'action d'une chaleur blanche. Au bout de ce temps, on bouche le fourneau et on laisse refroidir le creuset pendant vingt-quatre heures. On obtient, de cette manière, un alliage parfaitement cristallisé, possédant un éclat métallique très-prononcé, décomposant l'eau avec une grande énergie, et renfermant environ 12 pour 100 de potassium.

Pour préparer le stibéthyle, on verse de l'éther iodhydrique sur un grand excès d'antimoniure de potassium finement pulvérisé et mélangé avec deux ou trois fois son poids de sable quartzeux. Il est bon de faire cette opération dans de petits ballons de 3-4 onces, qu'on remplit aux deux tiers avec le mélange de sable et d'antimoniure de potassium. Après avoir humecté ce mélange avec de l'éther iodhydrique, on met le ballon en communication avec un petit réfrigérant de Liebig. Au bout de quelques minutes, il se déclare une réaction fort vive. Dès que l'excès d'éther iodhydrique a été volatilisé par la chaleur qui se dégage, on adapte au ballon, encore rempli de vapeurs de cet éther, un

$$As \frac{\mathrm{C^2\,H^3}}{\mathrm{C^2\,H^3}} = As \; Me^2.$$

Nul doute qu'on n'obtienne avec l'arsenic les composés (C⁴ H⁴)³ As et (C⁴ H²)³ As correspondant à l'hydrogène arséniqué H⁴ As comme le cacodyle correspond à un hydrure d'arsenic H² As.

⁽¹⁾ Le cacodyle renferme, comme on sait, de l'arsenic, plus du carbone et de l'hydrogène dans les rapports nécessaires pour faire du méthyle. Sa constitution s'exprime par la formule suivante:

récipient particulier disposé de la manière suivante : C'est une éprouvette assez large et au fond de laquelle on place un petit ballon, semblable au premier, renfermant, comme lui, de l'antimoniure de potassium. L'éprouvette est fermée par un bouchon percé de trois trous : le premier donne passage à un tube recourbé s'adaptant au premier ballon, et plongeant dans le ballon récipient ; le second est traversé par un tube plongeant au fond de l'éprouvette, et se recourbant à angle droit au dehors : on met ce tube en communication avec un appareil propre à dégager de l'acide carbonique sec; le troisième trou, enfin, livre passage à un tube de dégagement pour l'acide carbonique qu'on fait passer à travers l'appareil pendant une demi-heure au moins avant de commencer l'opération. Le ballon renfermant le produit de la réaction est ensuite chauffé jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien dans le ballon récipient. Quand cette première opération est terminée, on remplace le premier ballon par un autre, et l'on continue de la même manière jusqu'à œque le ballon récipient renferme une quantité suffisante de liquide. Pour terminer la préparation, il suffit de rectifier le produit dans une atmosphère d'acide carbonique, en se servant d'un appareil semblable à celui qui vient d'être décrit.

L'analyse du stibéthyle, ainsi préparé, a présenté quelques difficultés, en raison de la facilité avec laquelle ce corps s'oxyde à l'air, et de la difficulté avec laquelle il brûle complétement, en présence de l'oxyde de cuivre, à une haute température. Les ampoules dans lesquelles on le pèse, avant de l'introduire dans le tube à combustion, ont besoin d'être remplies d'acide carbonique. Pour effectuer la combustion complète du produit, MM. Lœwig et Schweizer ajoutent à l'oxyde de cuivre 4 à 5 pour 100 de chlorate de Potasse.

D'après un grand nombre d'analyses, la composition du

stibéthyle doit être exprimée par la formule suivante :

$$C^{12} H^{16} Sb = (C^{6} H^{6})^{3} Sb = E^{7} Sb.$$

C'est, comme on voit, de l'hydrogène antimonié dans lequel les 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents d'éthyle.

A l'état de pureté, le stibéthyle se présente sous la forme d'un liquide limpide, très-mobile et fortement réfringent. Son odeur alliacée est désagréable, mais fugace. A — 29 degrés, il ne se solidifie pas. Une goutte, qui adhère au bout d'une baguette, répand d'épaisses fumées blanches à l'air, s'enflamme au bout de quelques instants, et brûle avec une flamme blanche très-lumineuse.

A la pression de 730 millimètres, le stibéthyle commence à bouillir à 150 degrés, mais le point d'ébullition monte rapidement à 158°, 5, où il demeure strionnaire. Pour déterminer la densité de vapeur du stibéthyle, MM. Lœwig et Schweizer ont employé la méthode de M. Dumas, en prenant la précaution de peser le ballon préalablement rempli avec des vapeurs d'éther chlorhydrique. Toutes corrections faites, la densité de vapeur du stibéthyle est de 7,438. La densité calculée est de 7,499.

Combinaisons du stibéthyle. — Le stibéthyle possède une grande tendance à se combiner directement avec d'autres corps; il s'unit, à la température ordinaire, avec l'oxygène, le soufre, le sélénium et les corps haloïdes. Ces combinaisons peuvent se transformer l'une dans l'autre par double décomposition, comme le font les combinaisons de la chimie minérale. 1 équivalent de stibéthyle s'unit ordinairement à 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de sélénium, etc., etc. Dans certaines circonstances, 2 équivalents d'éthyle sortent du groupe stibéthyle, et reste un nouveau radical C'H'Sb = ESb, susceptible de se combiner avec 5 équivalents d'oxygène, de soufre, et que les auteurs proposent de nommer éthylo-

stilbyle. Il se distingue du stibéthyle principalement par l'insolubilité de ses combinaisons avec le soufre. MM. Lœwig et Schweizer se réservent de décrire dans un prochain Mémoire ce nouveau radical et ses combinaisons.

Action de l'oxygène sur le stibéthyle. — Lorsque l'on fait arriver le stibéthyle lentement dans un ballon, de manière à éviter son inflammation, on observe la formation de vapeurs épaisses qui se condensent sous la forme d'une poudre sur les parois du ballon; en même temps il se forme une masse visqueuse, incolore, transparente, soluble dans l'éther, tandis que le corps pulvérulent est insoluble dans ce véhicule. Ces deux substances se forment aussi lorsqu'on laisse évaporer lentement, dans un vasc incomplétement bouché, une solution alcoolique de stibéthyle; il reste une masse visqueuse que l'on traite par l'éther.

La partie soluble dans l'éther reste, après l'évaporation de ce véhicule, sous la forme d'un sirop incolore, qui se dessèche peu à peu au bain-marie en une masse transparente.

Le résidu insoluble dans l'éther est pulvérulent et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Ces dissolutions ont une réaction acide et séparent l'acide carbonique deses combinaisons. Elles possèdent une saveur amère, analogue à celle du sulfate de quinine; lorsqu'on les chausse elles s'épaississent, comme l'amidon, et finissent par se dessécher en une masse porcelainée et friable. Le résidu sec se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool pour former des dissolutions qui peuvent reproduire les mèmes phénomènes.

Elles renferment un acide particulier que MM. Lœwig et Schweizer avaient d'abord nommé acide stibéthylique, et qu'ils proposent de désigner maintenant sous le nom d'acide éthylostilbique, parce qu'il renferme, d'après eux, le radical particulier qu'ils appellent éthylostilbyle.

Quoi qu'il en soit, la composition de cet acide est représentée par la formule

et sa propriété caractéristique est de donner naissance à une combinaison sulfurée qui se précipite sous la forme d'un dépôt jaune, lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une dissolution d'acide éthylostilbique.

Oxyde de stibéthyle. — La masse sirupeuse qui se forme en même temps que l'acide éthylostilbique et qui reste après l'évaporation de la solution éthérée, est l'oxyde de stibéthyle

 $(C^{12}H^{15}Sb)O^{2}=SbEO^{2}.$

Il est assez difficile d'obtenir cette combinaison à l'état de pureté parfaite; elle renferme ordinairement une petite quantité d'acide éthylostilbique qu'on n'arrive à séparer que par plusieurs dissolutions et évaporations successives dans l'éther. L'oxyde de stibéthyle est pur lorsque sa dissolution aqueuse n'est ni colorée, ni troublée par l'hydrogène sulfuré.

Le meilleur procédé de préparation de l'oxyde de stibéthyle consiste à décomposer son sulfate par l'eau de baryte, à évaporer la liqueur filtrée au bain-marie, et à reprendre le résidu sec par l'alcool. Il se dissout une combinaison d'oxyde de stibéthyle et de baryte, que l'on décompose par un courant de gaz carbonique. Le liquide séparé du carbonate de baryte renferme une dissolution d'oxyde de stibéthyle pur. Il suffit d'évaporer l'alcool au bain-marie pour obtenir l'oxyde lui-mème.

Cette combinaison se forme aussi lorsqu'on agite une dissolution alcoolique de stibéthyle avec de l'oxyde de mercure finement pulvérisé, qui est rapidement réduit.

A l'état de pureté, l'oxyde de stibéthyle est une masse transparente, épaisse et ne présentant aucune trace de cristallisation. Lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs

jours sous une cloche avec de l'acide sulfurique, il devient assez solide; exposé à la chaleur du bain-marie, il se ramollit de nouveau. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; l'éther le dissout aussi, mais en moins grande quantité. Sa saveur est très-amère, analogue à celle du sulfate de quinine; il n'est pas vénéneux.

Al'air, l'oxyde de stibéthyle n'éprouve aucune altération. Il n'est pas volatil sans décomposition. Lorsqu'on le chaussie dans un tube bouché, il laisse dégager des vapeurs blanches qui brûlent avec une slamme éclairante, et il reste un résidu formé par du charbon et de l'antimoine; la plus grande partie de l'antimoine se dégage en passant dans une combinaison volatile.

Le potassium réduit l'oxyde de stibéthyle à l'aide d'une douce chaleur et en sépare du stibéthyle. L'acide nitrique fumant l'oxyde avec production d'une vive lumière; étendu, il le dissout sans dégagement de gaz. L'oxyde de stibéthyle se dissout, sans se décomposer, dans l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on le traite par le gaz chlorhydrique sec, il se décompose, avec production de chaleur, en eau et en chlorure de stibéthyle. Les acides chlorhydrique, bromydr ique et iodhydrique liquides le transforment instantanément dans la combinaison haloïde correspondante. L'acide sulfhydrique ne précipite pas la solution de l'oxyde de stibéthyle, mais, par l'évaporation, on obtient des cristaux de sulfure de stibéthyle.

Nitrate d'oxyde de stibéthyle. — On obtient le nitrate d'oxyde de stibéthyle en dissolvant la base, ou le stibéthyle lui-même, dans l'acide nitrique étendu. Chose remarquable, le stibéthyle se dissout, dans l'acide modérément étendu, comme le ferait un métal, et en dégageant continuellement des bulles de gaz bioxyde d'azote. Ordinairement, cette oxydation ne se fait pas sans qu'il se forme une petite quantité d'acide antimonique qu'il est nécessaire de séparer par le filtre. Il suffit d'évaporer doucement la liqueur, pour obte-

nir des cristaux de nitrate d'oxyde de stibéthyle, peu soluble dans une eau mère renfermant de l'acide nitrique. Pour purifier ces cristaux, on les redissout dans une petite quantité d'eau, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. On obtient alors de beaux cristaux rhomboïdaux qui se dissolvent facilement dans l'eau, plus difficilement dans l'alcool et à peine dans l'éther. Les dissolutions ont une réaction acide et une saveur amère. Le sel sec fond à 62°,5 en un liquide transparent qui se prend, à 57 degrés, en une masse cristalline d'un blanc éclatant. Lorsqu'on le chauffe, il brûle avec déflagration, comme un mélange de nitre et de charbon. L'acide sulfurique concentré en sépare immédiatement l'acide nitrique, et l'acide chlorhydrique le décompose en formant du chlorure de stibéthyle.

La composition du nitrate d'oxyde de stibéthyle se représente, d'après les analyses des auteurs, par la formule

$$C^{12}H^{16}SbO^{2}$$
, 2 Az $O^{6} = SbEO^{2}$, 2 Az O^{6} .

Le sulfate d'oxyde de stibéthyle peut se préparer directement ou par double décomposition, en traitant le sulfate de stibéthyle par le sulfate de cuivre. Ce sel est entièrement soluble dans l'eau et ne cristallise qu'au sein de dissolutions sirupeuses en petits cristaux blancs.

Ces cristaux se ramollissent à 100 degrés sans rien perdre de leur poids; à une température un peu élevée, ils fondent en un liquide transparent. Ils sont inodores, amers, assez solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Ils renferment

$$C^{12}H^{15}Sb O^2$$
, $2 SO^3 = Sb E O^2$, $2 SO^3$.

Sulfure de stibéthyle. — Lorsqu'on fait réagir sur une couche d'eau le soufre et le stibéthyle, la combinaison se fait immédiatement avec dégagement de chaleur.

Après avoir chauffé, on sépare la dissolution aqueuse du soufre qui se trouve en excès, on l'évapore, et l'on obtient ainsi du sulfure de stibéthyle en cristaux. On peut préparer

cette combinaison plus rapidement, en faisant bouillir une dissolution éthérée de stibéthyle avec des fleurs de soufre lavées et séchées. La dissolution éthérée, décantée encore chaude, se prend, au bout de quelques minutes, en une masse d'aiguilles parfaitement blanches.

Le sulfure de stibéthyle est une fort belle combinaison qui se présente à l'état sec sous la forme d'une masse cristalline volumineuse, d'un blanc d'argent, possédant une odeur désagréable et une saveur amère et sulfureuse. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther bouillant, mais il se dissout difficilement dans l'éther froid. Audessus de 100 degrés; il fond en un liquide transparent qui se prend en une masse cristalline après le refroidissement. Le potassium le réduit en dégageant des vapeurs de stibéthyle qui s'enflamment à l'air.

La dissolution aqueuse du sulfure de stibéthyle précipite tous les sels métalliques en formant des sulfures. Les acides étendus en dégagent de l'hydrogène sulfuré. En un mot, cette combinaison a une analogie frappante de propriétés avec les sulfures de potassium ou de sodium. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12} H^{15} Sb S^2 = Sb E S^2$$
.

Le sélénium se combine aussi au stibéthyle et forme une combinaison analogue au sulfure.

Iodure de stibéthyle. — L'iode et le stibéthyle se combinent sous l'eau avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on ajoute de l'iode à une solution éthérée de stibéthyle, on observe une vive ébullition, et l'iode disparaît aussi rapidement qu'il le ferait dans une solution de potasse. Pour préparer l'iodure de stibéthyle, on ajoute de l'iode par petites portions dans une dissolution alcoolique de stibéthyle placé dans un mélange réfrigérant. Dès que la liqueur est saturée d'iode, ce qu'on reconnaît à la persistance de la coloration, on abandonne la solution obtenue à l'évaporation spontanée.

L'iodure de stibéthyle cristallise en aiguilles souvent longues d'un demi-pouce et que l'on purifie en les faisant recristalliser dans l'alcool et puis dans l'éther.

L'iodure de stibéthyle possède une odeur faible et une saveur très-amère. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il fond à 70°,5 en un liquide transparent qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Lorsqu'on le chausse à 100 degrés et qu'on le maintient longtemps à cette température, il se volatilise en partie; mais, pour peu que la température s'élève davantage, il se décompose en dégageant d'épaisses vapeurs blanches.

L'iodure de stibéthyle est facilement réduit par le potassium. Avec les sels métalliques il se comporte exactement comme l'iodure de potassium. Il précipite en rouge le sublimé corrosif, et un excès de réactif redissout le précipité.

L'acide chlorhydrique le décompose avec formation de chlorure de stibéthyle. Le chlorure et le brome en déplacent l'iode. L'acide nitrique réagit d'une manière analogue. L'acide sulfurique en dégage des vapeurs épaisses d'acide iodhydrique; en même temps il se forme de l'acide sulfureux, et une certaine quantité d'iode est mise en liberté. L'iodure de stibéthyle renferme

$$C^{12}H^{15}SbI^{2}=SbEI^{2}$$
.

Bronure de stibéthyle. — Chaque goute de stibéthyle que l'on ajoute à du brome s'enflamme en se décomposant. On peut éviter l'inflammation en ajoutant à une solution alcoolique de stibéthyle une solution alcoolique de brome, préparée récemment. On a soin, pendant cette opération, de refroidir le mélange avec de la glace, et de verser le brome par petites portions, tant que la couleur rouge disparait. Le bromure de stibéthyle qui s'est formé se précipite sous la forme d'un liquide dense et incolore, lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à la solution alcoolique. On lave la combinaison

plusieurs fois avec de l'eau, et on la dessèche sur du chlorure de calcium.

C'est un liquide incolore et transparent, dont la densité s'élève à 1,953 à + 17 degrés. A — 10 degrés, il se prend en une masse blanche cristalline. Son odeur est vive et désagréable; elle provoque le larmoiement et irrite la muqueuse nasale.

Le bromure de stibéthyle n'est pas volatil. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche, en répandant des vapeurs acides. Le chlore le décompose en séparant le brome. Il est insoluble dans l'eau. Sa dissolution alcoolique se comporte avec les sels métalliques comme le bromure de potassium. Il renferme

$C^{12}H^{15}SbBr^2 = SbEBr^2$.

Chlorure de stibéthyle. — Le stibéthyle pur s'enflamme dans une atmosphère de chlore. L'affinité qu'il possède pour le chlore est si grande, qu'il décompose, à la température ordinaire, le gaz chlorhydrique sec. Le volume du gaz se réduit de la moitié, et le résidu est du gaz hydrogène; il se forme du chlorure de stibéthyle. On obtient cette combinaison très-facilement à l'état de pureté, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution concentrée de nitrate d'oxyde de stibéthyle pur. Le chlorure précipite immédiatement sous la forme d'un liquide incolore. On le purifie comme le bromure.

Les auteurs font remarquer que toutes les combinaisons du stibéthyle précédemment décrites, se transforment en chlorure lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique.

A l'état de pureté, le chlorure de stibéthyle est un liquide Parfaitement incolore, fortement réfringent, d'une densité de 1,540, à 17 degrés. Il a une forte odeur de térébenthine et une saveur amère. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; à 12 degrés, il est encore liquide. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, les

vapeurs aqueuses en entraînent une petite quantité. A la distillation sèche, il se décompose comme le bromure, et fournit, entre autres produits, un liquide fumant possédant une forte odeur de chloral.

L'acide sulfurique concentré le décompose immédiatement, en dégageant du gaz chlorhydrique. En général, le chlorure de stibéthyle possède des réactions complétement analogues à celles des chlorures de potassium ou de sodium. Il renferme

C'' H'' Sb Cl' = Sb E Cl'.

Cyanure de stibéthyle. — Lorsqu'on mélange exactement les solutions aqueuses de 2 équivalents de cyanure de mercure et 1 équivalent de sulfure de stibéthyle, il se forme du sulfure de mercure et du cyanure de stibéthyle. Ce composé est soluble, et reste dissous dans la liqueur filtrée, qui possède toutes les réactions du cyanure de potassium; au bout de quelque temps, le cyanure de stibéthyle se décompose spontanément dans la dissolution, en fournissant des produits que les auteurs n'ont pas encore étudiés.

Ils terminent leur Mémoire par quelques considérations théoriques sur la constitution du stibéthyle.

Le fait capital qui paraît ressortir de l'étude des propriétés si nettes de ce corps intéressant, c'est la grande aptitude qu'il possède de former des combinaisons directes et binaires avec d'autres corps. Il suffit de se rappeler qu'il s'unit directement aux éléments négatifs, qu'il décompose le gaz chlorhydrique, que le potassium le déplace de ses combinaisons, que son oxyde s'unit directement aux acides pour former des sels, que son sulfure précipite les sels métalliques comme le sulfure de potassium, pour demeurer convaincu que le stibéthyle est doué au plus haut degré de toutes les propriétés qui caractérisent un radical composé, et que sa place est marquée à côté du cacodyle. L'idée qu'on doit se faire du rôle que joue le stibéthyle n'implique en rien la manière dont il faut envisager sa constitution elle-même. L'hypothèse qui se présente tout d'abord consiste à envisager ce corps comme de l'hydrogène antisnonié dans lequel les équivalents d'hydrogène ont été remplacés par des équivalents d'éthyle. On le rangerait ainsi à côté des combinaisons si nombreuses qui sont connues sous le nom d'ammoniaques composées (1). Toute-fois l'analogie n'est pas aussi complète qu'on peut le supposer au premier abord. En effet, l'ammoniaque, la méthylamine, l'éthylamine, l'amylamine, etc., ne se combinent pas directement au soufre, à l'oxygène, au chlore. Pour se transformer en véritables radicaux, ils ont besoin de se combiner à 1 équivalent d'hydrogène.

Si l'ammonium, le méthylammonium, etc., étaient des composés plus stables, si l'on avait pu les isoler, en un mot, ils seraient certainement doués de la propriété de former des combinaisons directes avec les corps simples. C'est donc le quatrième équivalent d'hydrogène qui, en se combinant aux ammoniaques, les transforme en de véritables radicaux.

Les auteurs appliquent ces vues au cacodyle et au stibéthyle. Ils pensent que la constitution du cacodyle s'exprime Par la formule

$$Az \begin{cases}
C^4 & H^5 \\
C^4 & H^5
\end{cases}$$
dérive de
$$Az \begin{cases}
H \\
H \\
H
\end{cases}$$
Triéthylamine.

⁽¹⁾ Dans cette hypothèse, le stibéthyle correspondrait évidemment à la l'iéthylamine de M. Hofmann:

d'après laquelle il renfermerait i molécule d'arsenic méthylé As Me = As C² H³ conjuguée à i molécule de méthyle libre. Ce serait la molécule Me placée en dehors du groupe (As Me) qui le rendrait apte à former des combinaisons directes, de mème que l'hydrogène placé en dehors de la molécule ammoniacale transforme les ammoniaques en des corps analogues aux métaux (ammonium, etc.). Quant au stibéthyle, il renfermerait un groupe (SbE) conjugué à 2 molécules d'éthyle, et sa constitution serait exprimée par la formule

SbE, E2.

Cette manière d'envisager sa constitution explique, d'après les auteurs, la propriété qu'il possède de se combiner à 2 molécules d'oxygène, de soufre, de chlore, etc. Il renferme en effet 2 molécules d'éthyle en dehors du groupe Sb E. Dans les combinaisons qu'il forme, chacune de ces molécules d'éthyle libre aurait en quelque sorte besoin de se saturer (1).

Sb C4 Hb, Ob. (A. W.)

⁽¹⁾ Cette hypothèse sur la constitution du stibéthyle est fort ingénieuse, mais les auteurs auront peut-être occasion de modifier leurs vues à cet égard, quand ils auront bien étudié l'autre radical qu'ils ont découvert et qu'ils désignent sous le nom d'éthylostilbyle. Cet éthylostilbyle n'est autre chose que le groupe Sb E dont les auteurs admettent l'existence dans le stibéthyls. Dans ce groupe, aucune molécule d'éthyle ne se trouve placée en dehors, et cependant il peut jouer le rôle de radical. Il peut même se combiner avec 5 molécules d'oxygène pour former l'acide éthylostilbique

NÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les Courants thermo-électriques; par M. Magnus (1).

Après avoir rappelé les expériences de Seebeck sur les courants thermo-électriques, ainsi que les travaux de MM. Becquerel et Wrède, M. Magnus ne s'occupe, dans son Mémoire, que des courants produits par un seul métal.

Il a fait usage d'un galvanomètre à deux aiguilles, construit avec des précautions particulières, afin d'écarter toute action magnétique du fil de cuivre sur le système des deux aiguilles. A cet effet, il a traité par l'ammoniaque une dissolution de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que le précipité refusat de se redissoudre; évaporant alors la liqueur, afin de chasser l'ammoniaque, il a obtenu du sulfate de cuivre parfaitement pur, qu'il a dissous dans l'eau, et dont il a extrait le cuivre par la pile. Ce cuivre a été fondu huit fois (afin de le rendre suffisamment ductile), coulé en cylindre et passé à la filière. De cette façon, on a obtenu des fils qui n'exerçaient aucune action sur le système astatique le plus sensible, et l'aiguille du galvanomètre a pu être amenée constamment sans difficulté sur le zéro de la graduation.

Pour construire le galvanomètre, on avait pris deux fils préparés de cette manière et recouverts de soie, ayant chacun 35 pieds de longueur et ²/₄ de ligne de diamètre, et on les avait enroulés ensemble. Dans toutes les expériences, le courant traversait simultanément les deux fils. L'aiguille accomplissait une oscillation à peu près en 30 secondes.

« Je m'occuperai d'abord, dit M. Magnus, des expériences

⁽¹⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIII, page 463.

dans lesquelles le courant se produit en chaussant un point d'un fil conducteur homogène. Je me suis servi de fils dont le diamètre variait depuis \(\frac{2}{5} \) de ligne jusqu'à 2 lignes, et dont la longueur était au moins de 4 pieds; cette longueur était nécessaire, asin qu'en faisant communiquer les deux extrémités du fil avec le galvanomètre, on pût le chausser à une distance assez grande pour n'avoir pas à redouter la propagation de la chaleur jusqu'aux extrémités.

- » Il fut bientôt évident que la direction du courant produit par ces fils dépend d'une inégalité dans la dureté de leurs diverses parties. Si l'on recuit une petite partie d'un fil qui a été durci par le passage à la filière, et si l'on chause ensuite l'une des extrémités de la partie recuite, on obtient toujours un courant. De même, si l'on durcit par le marteau une partie d'un fil entièrement recuit, on obtient un courant lorsqu'on chausse une extrémité durcie, mais l'intensité de ce courant est toujours moindre que dans l'expérience inverse.
- » Il est évident que, lorsqu'on veut étudier les courants dus à cette cause, il faut éviter d'échauffer le fil au point de produire une nouvelle modification dans sa dureté. Ordinairement on n'a fait usage, dans les expériences, que de la température de 100 degrés. Pour l'obtenir, on employait un vase métallique de fer-blanc, de 4 pouces de hauteur sur 2 ; pouces de diamètre, et fermé par un couvercle. A travers ce vase, deux ouvertures latérales laissaient passer, dans une direction horizontale, un tube de verre de 4 de pouce de diamètre, à environ 1 pouce de distance du fond du vase. Le fil était introduit dans ce tube, et l'on en fermait les extrémités avec des tampons de coton; puis on remplissait d'eau le vase, et l'on chauffait jusqu'à ébullition. De cette manière, le fil n'était en contact ni avec un liquide, ni avec un conducteur métallique. On verra plus tard que cette condition est nécessaire pour obtenir des résultats sûrs.

- » Il est particulièrement nécessaire que les deux points où le fil métallique est en communication avec le galvanomètre aient exactement la même température. A cet effet, les deux vis qui servaient à fixer le fil étaient placées dans une boîte cubique en bois, de 6 pouces de côté, trèsexactement fermée, et percée seulement de quatre petits trous, pour laisser passage aux fils du galvanomètre et aux fils mis en expérience.
- » M. Becquerel a démontré que, si l'on fait un nœud en un point d'un fil, et qu'on le chausse dans le voisinage du nœud, il se développe un courant qui va, en général, du point échaussé vers le nœud. Comme M. Becquerel chaussait ses fils jusqu'au rouge, il est possible que le courant sût produit par une inégale dureté de la partie échaussée et du nœud. Toutesois, il était beaucoup plus vraisemblable qu'il se développait un courant toutes les sois qu'on échaussait le point de réunion d'un fil mince et d'un fil plus épais. Telle est la conclusion que M. Becquerel a tirée de ses expériences, et qui a été, je crois, universellement adoptée. Moi-même, peu de temps après la publication du travail de M. Becquerel, j'ai construit uue pile thermo-électrique assez puissante, en réunissant des fils de laiton, alternativement gros et minces.
- » Je fus confirmé dans cette opinion par l'observation suivante: des fils qui ne développaient aucun courant, lorsqu'on les chaussait en un de leurs points, et dont, par conséquent, la dureté était partout exactement la même, donnaient toujours un courant assez sort, lorsqu'on les entourait partiellement d'une enveloppe. Pour saire cette expérience, j'avais pris deux demi-cylindres de laiton ab et cd, sig. 1, Pl. I; j'avais usé, l'une contre l'autre, leurs deux faces planes, et, au milieu de ces deux faces, j'avais sait pratiquer deux rainures longitudinales, dans lesquelles entrait exactement le fil soumis à l'expérience; le diamètre de ce fil était de \(\frac{1}{2}\) de ligne, et celui du cylindre de 3 \(\frac{1}{2}\) lignes.

La moindre élévation de température du fil en un point voisin du cylindre déterminait un courant très-sensible.

- » Cependant il était encore possible que ce courant dépendît, non pas de l'inégalité des diamètres des deux parties des conducteurs métalliques, mais de quelque différence de dureté ou de composition qui aurait pu exister entre le fil et son enveloppe. En esset, si l'on pose sur une tige de métal ab, sig. 2, une tige plus courte d'un autre métal cd, et qu'on chausse la première tige en un point tel que g, la chaleur se transmettant à la surface de contact des deux métaux, il se développe un courant qui circule presque tout entier dans la tige cd et la partie adjacente de ab, mais dont une petite partie peut être dérivée dans un galvanomètre communiquant avec les extrémités a et b.
- » Pour savoir si le courant observé dans l'expérience du fil et du cylindre de laiton était dû à quelque phénomène de ce genre, on prit un fil de laiton long de 6 pieds, et six autres fils chacun de 1 pied de longueur, découpés à la suite du premier fil dans la même bobine. Les six fragments furent attachés, à l'aide d'un fil non conducteur, autour du grand fil de laiton, de telle sorte que, sur une longueur de 1 pied, il fût environné d'une enveloppe de nature parfaitement identique. Chauffant ensuite l'une ou l'autre extrémité de cette sorte d'enveloppe, on n'obtint aucune trace de courant. On n'eut pas plus d'effet avec une enveloppe de vingt fils qu'avec la précédente.
- » Pour rendre l'expérience encore plus décisive, je fis tourner un gros fil de 3 pieds de longueur et de 3 lignes de diamètre, de telle sorte que, vers son milieu, une longueur de 6 pouces ne conservât qu'un diamètre de ½ ligne. En chauffant l'un des points g, fig. 3, où le diamètre de ce fil variait brusquement, il n'y eut pas de courant. Cette expérience, variée de diverses manières, donna toujours le même résultat négatif.

"» Si l'on fait déposer, par voie galvanique, une très-mince couche de cuivre sur un fil d'argentan, ce fil, chauffé au point où se termine la couche de cuivre, développe un courant assez fort. La cause de ce courant paraît être la différence de nature des deux métaux en contact; mais on pourrait, à la rigueur, supposer que le cuivre n'agit qu'en modifiant le pouvoir émissif de l'argentan. Afin d'examiner la valeur de cette hypothèse, je répétai l'expérience avec différents fils recouverts de substances non conductrices, telles que le noir de fumée, la gutta-percha, le bois, etc.; je n'obtins jamais de courant. Je pris également un fil dont la surface externe était en partie polie, en partie dépolie, et je n'obtins pas plus d'effet. La différence des pouvoirs émissifs n'est donc pour rien dans la production des courants thermo-électriques.

» Il est évidemment possible qu'une couche mince d'oxyde recouvrant la surface d'un métal agisse comme le cuivre déposé à la surface de l'argentan. C'est pourquoi, dans toutes les expériences qui restent à décrire, on a eu soin de débarrasser la surface des fils de toute trace d'oxyde. »

Après ces expériences M. Magnus s'occupe de déterminer la direction des courants produits par des inégalités de dureté dans un métal homogène. Il n'a examiné que les métaux qui peuvent être passés à la filière; ce sont, en effet, les seuls dont on puisse faire varier à volonté, d'une manière commode, l'état d'écrouissement ou de recuit.

Les fils métalliques étaient d'abord amenés à un diamètre de ... de ligne (n° 48 de la filière), puis recuits aussi complétement que possible, soit par l'action de la chaleur rouge, soit par une immersion prolongée dans un bain d'huile à 200 degrés; après quoi, on les réduisait au diamètre de ... de ligne (n° 70 de la filière) et l'on en faisait recuire seulement une portion de 2 pieds de longueur. Le point de séparation de la portion recuite et de la portion écrouie par le passage à la filière était porté à la température de 100 degrés, par la méthode indiquée plus haut.

On donnait à tous ces fils une même longueur de 6 pieds; leur résistance était donc assez petite par rapport à la résistance du galvanomètre, et il suffisait de noter les déviations observées pour déterminer l'ordre des forces électromotrices développées. La méthode ne comportait pas, d'ailleurs, de mesures précises.

Le tableau suivant contient les résultats des expériences. La direction indiquée est la direction dans laquelle le courant passe par le point échauffé.

| métal. | DIRECTION DU COURANT. | DÉVIATION. |
|---------------------|---|------------|
| Laiton | De la partie recuite à la partie écrouie. | 550 |
| Argent (1) | Id | 46 |
| Acier | ld. | 45 |
| Argent à 750 de fin | Id. | 40 |
| Cadmium | Id. | 25 |
| Cuivre | Ĭd. | 18 |
| Or nº 1 (2) | Id. | 10 |
| Platine | Id. | 5 |
| Or nº 2 (1) | Id. | . 2 |
| Argentan | De la partie énoncée à la partie recuite. | 34 |
| Zinc | | 32 |
| Étain | Id. | 3 o |
| Fer | ld. | 4 |
| Plomb | Douteuse. | o |

- (1) Contenant 0,0087 de cuivre.
- (1) Contenant 0,097 de cuivre et préparé avec des frédérics d'or prussiens.
 - (3) Contenant 0,011 d'argent et préparé avec des ducats hollandais.

On peut accroître les effets de la manière suivante : on prend un fil écroui, et l'on en fait recuire diverses portions égales entre elles, séparées par des intervalles égaux; on l'enroule sur un châssis dont la circonférence est égale au double de la longueur d'une partie recuite, de telle sorte que les points de séparation des parties recuites et des parties écrouies se trouvent alternativement des deux côtés opposés du châssis. En chauffant tous les points situés d'un

même côté, on détermine des courants de même sens qui s'ajoutent tous entre eux. L'expérience peut être disposée, par exemple, comme dans les fig. 4 et 5.

M. Magnus décrit ensuite ses expériences sur les courants produits par le contact de deux fils de même nature, portés à des températures inégales.

Les deux fils étaient pris, à la suite l'un de l'autre, dans la même masse de fil métallique; leur longueur commune était de 18 pouces, et, lorsqu'ils étaient attachés aux extrémités du galvanomètre, une longueur de 15 pouces se trouvait en dehors de la boîte en bois qui contenait ces extrémités. L'un des fils était maintenu à une température de 8 degrés, l'autre à une température plus élevée, qui a été untôt de 100 degrés, tantôt de 250 degrés, et le fil froid était ensuite porté dans l'appareil qui contenait le fil chaud et mis en contact avec lui. L'appareil où se faisaient ces opérations est représenté fig. 6. C'était un vase cylindrique AB en fer-blanc, de 4 pouces de hauteur sur 2 🕇 pouces de diamètre. A 1 pouce au-dessus du fond se trouvaient quatre ouvertures latérales, a, b, c et d, par où passaient quatre tubes horizontaux, pénétrant dans l'intérieur jusqu'à un tube vertical g, ainsi que l'indique la figure. L'un des ils était tendu suivant l'axe des tubes a et b; lorsqu'il était chaud, on tendait le deuxième fil dans l'axe des tubes c et d; puis, à l'aide d'un cylindre de bois mobile à frottement doux dans le tube vertical g, on pressait les deux fils contre une pièce de bois f, fixée au-dessous de leur point de croiscment dans le tube g. Afin que la pression fût la même dans toutes les expériences, on la produisait à l'aide d'un poids en plomb p, placé au-dessus du cylindre de bois. Le vase cylindrique était rempli d'eau qu'on portait à l'ébullition à l'aide d'une lampe à alcool.

Pour opérer à la température de 250 degrés, on se servait simplement d'un tube de verre en forme de V, qu'on plongeait dans un bain d'alliage fusible. Un des fils était introduit dans une branche du tube, et lersqu'il était chaud, le

sil froid était introduit par l'autre branche, jusqu'au contact.

Les tableaux suivants contiennent les résultats des expériences. On n'y a inscrit que les impulsions initiales de l'aiguille du galvanomètre, et l'on a désigné par le signe + les courants qui vont du métal chaud au métal froid, à travers la surface de contact; par le signe —, les courants dont la direction est contraire. Chaque nombre est la moyenne d'un grand nombre d'observations assez concordantes.

I. — Température des fils, 8 et 100 degrés.

| WÉTAL. | LES DEUX FILS SONT A LA FOIS | | L'UN DES FILS EST ÉCROUI, L'AUTRE REGUN | | |
|--|---|-------------|---|---|--|
| | écrouis. | recuits. | Le fil chaud est écroul. | Le fil cheud est recuit. | |
| Argentan. Argent fin Cuivre Étain Zinc Platine Or nº 2 Or nº 1 Cadmium | - 7 - 3 - 7 + 28 + 24 + 5 + 6 + 26 | + 22 + 6 | - 73 - 24 + 7 + 62 + 13 + 3 + 2 - 11 un inst. apr. - 53 | - 80° + 68 + 15 - 20 - 34 + 36 + 5 + 19 + 55 + 90 | |
| Arg. à 750 de fin. | + 6 | + 12 | — 82 | + 78 | |
| Plomb | Douteux. | * | Douteux. | " | |
| II. — Températures des fils, 8 et 250 degrés. | | | | | |
| Argent fin | - 20 | - 17 | — 9º | — 3 — 90 un inst. après. | |
| Platine | + 81 | + 8o | + 90 | + 90 | |
| Or nº 1 | + 17 | + 28 | | + 27 | |
| Or nº 2 | + 5% | 9- 1 | + 10 - 30 un inst. apr. | + 69 | |
| Arg. à 750 de fin. | + 90 | + 90 | + 6 - 90 un inst. apr. | + 90 | |
| | | | | | |

Le for et l'acier n'ont pas donné de résultats constants. Les expériences dans lesquelles le courant change de sens peu d'instants après le contact sont dignes de remarque. Elles peuvent servir à expliquer le peu d'accord des observations des physiciens antérieurs.

M. Magnus a soumis à des expériences directes le mercure. On sait que M. Vorsselmann de Heer a prétendu qu'un courant se développait au contact du mercure froid et du mercure chaud, et que le fait a été nié par M. Henrici. M. Magnus a confirmé ce résultat négatif d'une manière décisive.

Deux tubes de verre, AC et BD, de la forme représentée fig. 7, étaient remplis de mercure; les extrémités A et B, des deux masses de mercure, étaient mises en communication avec le galvanomètre par des fils de platine qui traversaient des bouchons de liége enfoncés jusqu'à la surface du mercure. Le mercure du renslement C étant chaussé, on y plongea l'extrémité esfilée D du tube BD, maintenue à la température ordinaire; dans une autre expérience, on chaussaient d'ailleurs restées parsaitement continues de mercure étaient d'ailleurs restées parsaitement continues, car elles laissaient circuler les courants thermo-électriques développés dans d'autres parties du circuit.

L'ensemble des expériences précédentes démontre évidemment que la production des courants thermo-électriques dans un métal homogène ne dépend pas d'une inégalité des quantités de chaleur propagées dans les deux sens. M. Magnus a voulu savoir si elle ne dépendrait pas d'une inégalité des coefficients de conductibilité intérieure, c'est-à-dire d'une inégalité des vitesses de propagation de la chaleur, et il a recherché, en conséquence, si les coefficients de conductibilité éprouvaient quelque variation sensible par l'effet de l'écrouissement ou du recuit. Il a divisé en deux parties égales, larges chacune de 4 pieds, un gros fil de laiton de

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T XXXIV. (Janvier 1852)

2 1 lignes de diamètre, écroni par le passage à la filière. L'une des moitiés a été recuite, l'autre laissée dans son état primitif, et toutes les deux ont reçu à leur surface le même degré de poli, asin d'avoir bien exactement la même conductibilité extérieure. Une extrémité de chaque fil a été introduite dans l'appareil décrit plus haut, rempli d'eau bouillante; les extrémités froides ont été réunies par un autre fil de laiton. Alors, en touchant l'un des fils avec un barreau de bismuth, l'autre avec un barreau d'antimoine, et faisant communiquer ces deux barreaux avec un galvanomètre, on a pu déterminer sur les deux fils les points d'égale température; car, si le bismuth et l'antimoine les touchaient en deux points de température identiques, il ne devait évidemment se produire aucun courant dans le galvanomètre. Pour plus de précision, les barreaux de bismuth et d'antimoine étaient terminés par une arête vive et ne touchaient les fils de laiton chacun qu'en un point. On a trouvé ainsi que les températures étaient les mêmes sur les deux fils à égale distance des extrémités échaussées, et par conséquent qu'il n'y avait pas de différence appréciable entre les conductibilités. L'expérience répétée avec deux gros fils d'argentan donna le même résultat.

M. Magnus termine en faisant remarquer qu'il ne reste plus d'autre cause à attribuer aux courants thermo-électriques qu'une force électromotrice développée au contact des métaux.

Note sur la Réfraction conique intérieure; par M. Beer (1).

Si l'on fait tomber normalement sur une plaque d'arragonite, taillée perpendiculairement à l'axe, un rayon de lumière polarisé rectilignement, on sait qu'il correspond à cette direction d'incidence une infinité de rayons réfractés,

⁽¹⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIII, page 194.

dont l'ensemble forme un cône du second degré. Chacun de ces rayons a son plan de vibration particulier, et parmi eux il en est un dont le plan d'oscillation coïncide avec celui du rayon incident; c'est le rayon déterminé par l'intersection du cône réfracté et du plan de vibration de la lumière incidente. On pourrait croire qu'il n'y a aucune raison pour qu'il se développe dans le cristal d'autres vibrations que celles de ce rayon, et qu'en conséquence le rayon incident ne donne naissance qu'à un seul rayon réfracté qui émerge du cristal parallèlement à la direction d'incidence. Mais il n'en est rien; j'ai reconnu, par de nombreuses observations, que l'anneau lumineux formé dans ce cas par la réfraction conique présente exactement le même aspect qu'offrirait l'anneau lumineux formé par un rayon incident de lumière naturelle, observé avec un analyseur dont le plan de vibration coïnciderait avec le plan de vibration de la lumière incidente dans l'expérience considérée. La polarisation de l'anneau est exactement la même que dans le cas de la lumière naturelle.

Ainsi les oscillations rectiliques de la lumière incidente développent dans le cristal des oscillations parallèles à tous les azimuts possibles.

On peut aisément se rendre compte de ce phénomène. Substituons au rayon incident n rayons polarisés dans le même plan et dont les amplitudes soient toutes égales à $\frac{a}{n}$, a étant l'amplitude du rayon incident. Laissons subsister un de ces rayons sans décomposition ultérieure. Décomposons un second rayon en deux autres dont les vibrations s'exécutent dans l'azimut $\frac{1}{n} \frac{\pi}{2}$ et dans l'azimut $-\left(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{n} \cdot \frac{\pi}{2}\right)$ (ces azimuts étant comptés à partir du plan de vibration de la lumière incidente); leurs amplitudes seront respectivement $\frac{a}{n} \cos \frac{1}{n} \frac{\pi}{2}$ et $\frac{a}{n} \sin \frac{1}{n} \frac{\pi}{2}$. Décomposons un troisième

rayon en deux autres dont les vibrations soient parallèles aux azimuts $\frac{2}{n}\frac{\pi}{2}$ et $-\left(\frac{\pi}{2}-\frac{2}{n}\frac{\pi}{2}\right)$ et dont les amplitudes soient $\frac{a}{n}\cos\frac{2}{n}\frac{\pi}{2}$ et $\frac{a}{n}\sin\frac{2}{n}\frac{\pi}{2}$; et ainsi de suite. Nous obtiendrons ainsi 2n-1 rayons composants dont les vibrations seront parallèles aux azimuts

$$\frac{\pi}{2} - \frac{1}{n} \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} - \frac{2\pi}{n} \frac{\pi}{2}, \dots, \frac{1}{n} \frac{\pi}{2}, 0, -\frac{1}{n} \frac{\pi}{2}, -\frac{2}{n} \frac{\pi}{2}, \dots, -\left(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{n} \frac{\pi}{2}\right).$$

Admettant que n croisse au delà de toute limite, nous obtiendrons, à la place du rayon incident, une infinité de rayons élémentaires, dont les azimuts de vibration auront toutes les directions possibles comprises entre $\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$, et dont les intensités (infiniment petites) décroîtront de la même manière, de 0, à $\frac{\pi}{2}$ et de 0 à $-\frac{\pi}{2}$, ces intensités étant absolument nulles pour les azimuts extrêmes $\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$.

Si l'on décomposait de la même manière chacun de ces rayons élémentaires, on n'obtiendrait aucune nouvelle direction possible de vibration. On peut donc admettre qu'en pénétrant dans le cristal, chaque rayon élémentaire passe tout entier dans le rayon du cône réfracté, dont les vibrations doivent être parallèles aux siennes. Par conséquent, l'anneau lumineux doit se former tout entier; sa polarisation doit être la même que dans le cas de la lumière naturelle, et son intensité doit décroître de la même manière dans les deux sens, depuis le point où les vibrations sont parallèles à celles de la lumière incidente jusqu'au point diamétralement opposé; en ce dernier point, l'intensité est nulle. D'ailleurs, il est évident que l'intensité du cylindre formé par la réunion de tous ces rayons infiniment petits a une grandeur finic.

S'il tombe sur la plaque d'arragonite un faisceau lumi-

neux d'un certain diamètre, les divers cylindres émergents se superposent, et leur combinaison reproduit de la lumière polarisée parallèlement à la lumière incidente.

De l'Action de l'Électricité ordinaire sur les Corps cristallisés; par M. Knoblauch (1).

On sait que si l'on suspend entre les deux pôles d'une pile sèche un corps de forme allongée, la plus grande dimension de ce corps se dirige suivant la ligne des pôles, quelle que soit la nature du corps. Si l'on donne au corps la forme d'une plaque circulaire, et qu'on le suspende par son centre, le corps demeure en équilibre dans toutes les positions sous l'action des deux pôles d'une pile sèche, s'il est homogène et non cristallisé; mais s'il est fibreux (comme le bois ou l'ivoire) ou cristallin, il tend vers une position déterminée, qui est en rapport avec sa structure intérieure.

Tel est le fait observé par M. Knoblauch dans d'assez nombreuses expériences dont nous allons donner l'analyse (2).

Sulfate de baryte. — Une plaque taillée parallèlement au clivage principal se dirige de telle façon, que la petite diagonale du losange déterminé par les deux clivages secondaires soit perpendiculaire à la ligne des pôles.

Gypse. — Même expérience et même résultat. Senlement, ce n'est pas exactement la petite diagonale du losange formé par les clivages secondaires qui se place perpendiculairement à la ligne des pôles, c'est une ligne très-voisine.

⁽¹⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIII, page 289.

⁽²⁾ Les expériences ont été faites avec une pile sèche de 2000 couples de papier argenté et d'oxyde de manganèse; les plaques étaient suspendues avec un peu de cire à un fil de soie d'un peu plus de t mètre de longueur et d'un diamètre sensiblement égal à la huitième partie de celui d'un cheveu.

Nitre. — Plaque parallèle à l'axe : l'axe se dispose perpendiculairement à la ligne des pôles.

Spath d'Islande, carbonate de fer. — Plaques parallèles à l'axe: l'axe se dispose perpendiculairement à la ligne des pôles.

Béryl. — L'axe se dispose suivant la ligne des pôles : les directions de clivage sont perpendiculaires à l'axe.

Tourmaline.—L'axe se dispose suivant la ligne des pôles. Bismuth. — Un cylindre dont l'axe est parallèle aux plans de clivage prend une situation telle, que ces plans de clivage sont perpendiculaires à la ligne des pôles.

Il arrive quelquesois qu'un autre phénomène électrique contrarie la manisestation des essets de la structure cristalline. Souvent, par de simples phénomènes d'influence, les cristaux se chargent d'électricités contraires à celles des pôles de la pile, dans les points qui se trouvent, au commencement de l'expérience et par hasard, les plus voisins de ces pôles; cette électricité persiste en vertu de la mauvaise conductibilité, et il en résulte une action directrice toute dissérente de celle qu'il s'agit d'étudier. C'est surtout dans l'arragonite, le quartz et la topaze, que M. Knoblauch a constaté le développement de cette action.

M. Knoblauch est parvenu à imiter ces divers phénomènes en construisant artificiellement des corps où le mode d'agrégation n'était pas le même dans toutes les directions. A cet effet, il a pris du sulfate de baryte réduit en poudre très-fine, et en a formé une masse cohérente au moyen d'un peu d'eau gommée; il a comprimé cette masse, et il y a ensuite taillé un disque circulaire suspendu entre les pôles d'une pile sèche; ce disque s'est disposé de telle façon, que la direction où la compression s'était exercée fût perpendiculaire à la ligne des pôles. Il a obtenu des résultats identiques avec des poudres de sulfate de baryte, de sulfate de chaux, de carbonate de chaux, de carbonate de fer, de verre, de chromate de plomb, de phosphate de chaux, d'oxyde de

manganèse, d'oxyde de fer, de bismuth et d'antimoine. La di rection de la compression s'est toujours placée perpendiculairement à la ligne des pôles.

Détermination du Pouvoir rotatoire moléculaire du Quartz, par une Méthode applicable à tous les Phénomènes chromatiques; par Br. Broch (1).

Après quelques remarques sur l'imperfection des méthodes ordinairement employées dans l'étude des phénomènes chromatiques, M. Broch décrit la sienne de la manière suivante (2):

- « Je me suis servi, pour déterminer le pouvoir rotale cire du cristal de roche, d'une méthode entièrement difle crente des méthodes ordinaires, qui est très-propre à l'obrvation de tous les phénomènes chromatiques, et qui est susceptible d'une très-grande précision.
- » Mon appareil se compose essentiellement de deux prismes de Nichol, fixés sur un support, de manière que leurs exes soient sur le prolongement l'un de l'autre. Le premier prisme est mobile autour de son axe, et sa rotation angulaire se mesure, à une minute près, sur un cercle divisé. Entre les deux prismes de Nichol se trouve un diaphragme mobile, portant une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe; on fixe le diaphragme dans une position telle, qu'un rayon dirigé suivant l'axe des deux prismes traverse le quartz dans la direction de son axe. Le tout est placé à quelque distance d'une fente étroite par où arrive la lumière solaire. Derrière le second prisme de Nichol est disposé un Prisme de verre, dont l'arête réfringente est parallèle à la

⁽¹⁾ Repertorium der Physik, tome VII, page 113, année 1846.

⁽²⁾ Ce travail est déjà un peu ancien. On reconnaîtra sans peine que la méthode expérimentale de M. Broch n'est autre chose que la méthode publiée par MM. Fizeau et Foucault une année auparavant. (Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XXI.) (V.)

fente. L'observateur, placé derrière ce prisme, voit un spectre dans lequel les raies de Fraunhofer sont accompagnées de larges bandes obscures, plus ou moins nombreuses, suivant l'épaisseur de la plaque de quartz. Si l'on fait tourner l'un ou l'autre des prismes de Nichol, ces bandes obscures se déplacent d'une extrémité du spectre à l'autre. Elles répondent aux couleurs qui sont éteintes par le second prisme de Nichol, et il est facile de conclure la rotation qu'a éprouvée le plan de polarisation de ces couleurs par l'action de la plaque cristalline, lorsqu'on connaît l'angle compris entre les sections principales des deux prismes. Afin de voir à la fois les bandes obscures dont il s'agit et les raies de Fraunhofer qui occupent le même point dans le spectre, j'avais disposé la plaque de quartz de manière à ne recouvrir que la moitié de l'ouverture du diaphragme.

» J'ai déterminé les angles de rotation correspondant aux raies B, C, D, E, F, G. Les raies A et H se trouvent dans une portion trop obscure du spectre pour se prêter à une mesure précise, sans faire usage d'une lunette pour l'observation du spectre. L'usage d'une lunette contribuerait d'ailleurs beaucoup à l'exactitude des observations. »

M. Broch a déduit de ces expériences les valeurs suivantes des rotations produites par une plaque de 1 millimètre d'épaisseur par les six rayons principaux du spectre:

Chaque nombre est la moyenne de dix-huit observations, dans lesquelles on a fait usage de plaques d'épaisseurs très-diverses, les unes dextrogyres, les autres lévogyres. La différence moyenne des observations individuelles et de la moyenne générale est de 1 à 2 dixièmes de degré pour les raies C, D, E, qui appartiennent à la partie brillante du spectre, et de 3 à 4 dixièmes pour les trois raies B, F, G, qui se trouvent dans la partie obscure.

En multipliant les nombres précédents par les carrés des longueurs d'ondulation données par Fraunhofer, on obtient un produit qui est loin d'être constant; il prend, pour les diverses raies, les valeurs suivantes:

En divisant les expressions des rotations par la densité du quartz, qui est 2,658, on obtient les valeurs des pouvoirs rotatoires moléculaires relatifs aux diverses raies; on trouve :

Sur la Rotation du Plan de polarisation produite par les Courants électriques ; par M. Wiedemann (1).

La méthode expérimentale de M. Wiedemann ne dissère de celle de M. Broch que par l'addition d'une lunette de Galilée pour l'observation du spectre. On amène le point de croisement des fils du réticule sur une raie principale de Fraunhoser, et ensuite on fait tourner le prisme de Nichol, qui fait l'office d'analyseur, jusqu'à ce que le milieu d'une des bandes obscures vienne se placer au même point.

Les raies observées par M. Wiedemann sont les raies C, D, E, b, F et G.

Quelques expériences préliminaires ont eu pour objet d'étudier la rotation produite par l'essence de térébenthine et par l'essence de citron. Elles ont donné les nombres suivants, la longueur des colonnes liquides étant supposée égale à 1 décimètre:

⁽¹⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXII, page 215, février 1851.

| | c | D | E | ь | F | G |
|---|------|------|------|------|------|--------|
| Essence de térébenthine rectifiée (*) Essence de citron rectifiée | 10,9 | 14,5 | 18,7 | 19,6 | 23,2 | 32,75 |
| | 37,9 | 48,5 | 63,3 | 66,4 | 77,5 | 166,00 |

^(*) L'essence de térèbenthine employée par M. Wiedemann déviait le plan de polarisation vers la droite, c'est-à-dire en sens contraire des échantillons ordinaires de ce liquide. M. Wiedemann, dans une autre expérience, a rencontré une essence de térèbenhine dont le pouvoir rotatoire était deux fois plus fort que celui des essences ordinaires. Ces diverses anomalies font voir à quel point la constitution de ce liquide est variable el complexe.

Les produits de ces rotations par les carrés des longueurs d'ondulations vont, en croissant assez rapidement, des couleurs les moins réfrangibles aux plus réfrangibles. Ils sont, en esset, proportionnels aux nombres suivants:

| | С. | D | Е | F | G |
|-----------------------|------|------|------|-------|------|
| Ess. de térébenthine. | 4690 | 4871 | 5184 | 547 i | Gu44 |
| Essence de citron | 1631 | 1683 | 1751 | 1823 | 1926 |

• La loi approximative généralement admise par les physiciens ne se vérifie donc pas mieux pour les liquides doués d'un pouvoir rotatoire que pour le cristal de roche.

M. Wiedemaun s'est ensuite occupé de la rotation du plan de polarisation produite sous l'influence des courants électriques.

Dans ces expériences, entre les deux prismes de Nichol on plaçait une bobine d'environ 25 centimètres de longueur, contenant 6 kilogrammes d'un fil de cuivre de 2^{mm}, 3 d'épaisseur; le liquide éprouvé était placé dans un tube de verre occupant l'axe de la bobine. En faisant passer le courant de 30 couples de Grove sur la bobine, on communiquait au liquide un pouvoir rotatoire, et l'on pouvait déterminer la loi qui lie ce pouvoir avec l'intensité du cou-

rant. C'est en vue de cette détermination qu'on avait renoncé à l'usage des électro-aimants, malgré la faiblesse des déviations produites par l'action électrique seule.

Il résultait de cette faiblesse des déviations une assez grande difficulté dans l'application de la méthode adoptée. La rotation variant très-peu d'une couleur à l'autre, il arrivait que dans le spectre observé la bande noire avait une largeur extrême et en occupait presque toute l'étendue, de façon qu'il était impossible d'en faire coïncider le milieu successivement avec les diverses raies. Pour remédier à cet inconvénient, entre le premier prisme de Nichol et la bobine se trouvait un tube plein d'essence de térébenthine. L'action du liquide des bobines s'ajoutant à celle de l'essence, les rotations totales étaient assez grandes pour être mesurées avec précision, et leurs excès sur les rotations dues à l'essence seule faisaient connaître l'effet du liquide. Le tableau suivant donne les résultats d'une série d'expériences relatives au sulfure de carbone:

| intensité du | | ROTATION | | | | | |
|-------------------------|-----|----------|------|-----|--|--|--|
| courant. | С | D | ь | F | | | |
| 260 | 0,7 | 1,1 | 1-,1 | ,, | | | |
| 325 | 1,0 | 1,25 | " | " | | | |
| 364 | 1,0 | 1,3 | 1,4 | 1,5 | | | |
| 391 | 1,2 | 1,7 | 1,75 | 1,9 | | | |
| 3 ₉ ; 456 | 1,4 | 1,75 | 2,00 | 2,3 | | | |
| 521 | 1,5 | 2,2 | 2,25 | 2,5 | | | |
| | | | | | | | |

Ces nombres s'accordent assez bien avec l'hypothèse de la proportionnalité des rotations et des intensités du courant. Ils ne mettent d'ailleurs en évidence aucune relation simple entre la rotation et la longueur d'ondulation. On voit simplement que la rotation est d'autant plus grande que la longueur d'ondulation est plus petite, comme dans le cas du cristal de roche et des liquides actifs. Après le sulfure de carbone, M. Wiedemann a soumis à l'expérience l'essence de térébenthine, et il a déterminé la variation de son pouvoir rotatoire produite par le courant électrique. Cette variation a été proportionnelle, à l'intensité du courant, et, pour les diverses couleurs, proportionnelle au pouvoir rotatoire propre de l'essence relatif à ces couleurs. En effet, les rotations produites par l'essence de térébenthine dans les circonstances ordinaires étant pour les diverses raies,

les variations produites par le courant électrique sont proportionnelles aux nombres

Si l'on divise les nombres de la seconde série par ceux de la première, on obtient les quotients suivants:

Sur la Conductibilité électrique du Sulfure d'Argent et du Sous-Sulfure de Cuivre; par RC. Hittorff (1).

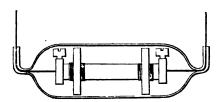
On sait que la chaleur exerce, en général, des influences opposées sur la conductibilité des métaux et sur celle des liquides décomposables par les courants. Les métaux et les corps analogues, tels que les sulfures métalliques, deviennent moins conducteurs à mesure que la température s'élève; les liquides, au contraire, deviennent plus conducteurs. M. Faraday a découvert, depuis longtemps, que le sulfure d'argent (2) fait exception à la règle. Ce corps, à peine con-

⁽¹⁾ Annales de Poggendorff, tome LXXXI, page 1, septembre 1851.

⁽²⁾ Formé de 87,1 argent et 12,9 soufre.

ducteur à la température ordinaire, laisse passer les courants aussi bien qu'un métal, dès qu'on le chausse à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin, sans le fondre (1). M. Hittorss a retrouvé la même anomalie dans le sous-sulfure de cuivre (2) et a soumis les phénomènes à une étude attentive, qui lui a permis d'en donner l'explication.

Pour étudier l'action de la chaleur sur le sous-sulfure de cuivre, M. Hittorff a fait usage d'une disposition qui avait pour objet de soustraire ce corps à l'action de l'oxygène atmosphérique. Il a formé, avec la substance, des cylindres de 5^{mm},5 de diamètre, dont il a fixé les extrémités dans deux écrous d'acier auxquels étaient attachés des fils de platine; il a introduit le tout dans un large tube de verre, où il a fait passer un courant d'acide carbonique, et pendant la circulation du gaz il a fondu les extrémités du tube à la lampe, de manière à le fermer en ne laissant sortir que les extrémités des fils de platine.



Le tube de verre était ensuite plongé dans un bain d'huilc dont on faisait varier à volonté la température. A la température ordinaire, la conductibilité est très-faible, mais elle

⁽¹⁾ Transactions philosophiques pour 1833.

⁽²⁾ Formé de 79,76 de cuivre et 20,24 de soufre. Ce corps se prépare en chaussant dans un creuset des proportions convenables de sicur de soufre et de cuivre à l'état de poudre très-fine (réduit du sulsate de cuivre par le zinc). Il contient une petite quantité de monosulsure de cuivre; si la proportion de ce monosulsure est considérable, le corps conduit l'électrité comme un métal : ce n'est que dans un état de pureté assez grande qu'il présente des propriétés particulières. On arrive à l'obtenir, dans un état convenable, par une susion longtemps prolongée à la température du rouge blanc.

s'accroît rapidement à mesure que la température s'élève.Or, en examinant la masse de sous-sulfure après que le courant l'a traversée pendant quelque temps, on y reconnaît sans difficulté les marques d'une décomposition électrochimique; le cuivre devient libre au pôle négatif, et au pôle positif le soufre dégagé fait passer la masse à l'état de monosulfure. Cette production de monosulfure et de cuivre libre développe une polarisation très-forte, qui peut se constater par les moyens ordinaires.

Ainsi le sous-sulfure de cuivre ne fait pas exception aux lois générales. C'est un corps décomposable par le courant électrique, et il se comporte en conséquence. Mais il faut remarquer que l'accroissement de conductibilité produit par l'action de la chaleur ne se détruit qu'en partie lorsqu'on revient à la température ordinaire. Cet effet est dû à la formation d'un monosulfure conducteur au pôle positif et à la manière dont le cuivre se dépose au pôle négatif. Il y constitue de minces filaments qui s'avancent sans cesse vers le pôle positif, de façon que la longueur de la colonne de sulfure récllement traversée par l'électricité va toujours en diminuant.

Le sulfure d'argent se comporte à peu près de la même manière. Il est décomposé par le passage du courant, même à la température ordinaire; il se forme au pôle négatif une tache brillante d'argent métallique, qui demeure toujours assez petite, parce que le soufre déposé au pôle positif ne tarde pas à arrêter le courant d'une manière complète, à moins que le pôle positif ne soit une plaque d'argent ou d'un autre métal capable de se combiner avec le soufre. Si l'on opère à une température élevée, le sulfure devient aussi bon conducteur qu'un métal, et cependant, même après une expérience de longue durée, il n'y a qu'une petite quantité de substance décomposée; l'argent réduit à l'état métallique est toujours très-éloigné d'être équivalent à l'hydrogène dégagé dans un voltamètre. Cette circonstance

conduit à penser que l'argent métallique réduit par le courant établit bientôt entre les deux pôles de la pile une communication par où l'électricité passe presque tout entière; mais, d'un autre côté, comme l'accroissement de conductibilité disparaît, lorsqu'on revient à la température ordinaire, il semble que cette explication ne peut être admise. Elle est néanmoins la seule exacte. En esset, si l'on veut la rejeter, il faut supposer qu'à une température élevée le sulfure d'argent devient comparable à un métal et transmet le courant électrique, sans éprouver de décomposition. Or, si l'on prend pour pôle positif une plaque de zinc ou de tout autre métal qui ne puisse se combiner avec le soufre, quelle que soit la température où l'on fait l'expérience, il se dépose toujours du soufre au pôle positif, et la présence de ce corps arrête bientôt le courant. Le sulfure d'argent ne cesse donc jamais d'être décomposable par l'électricité, et le grand accroissement de conductibilité qu'il présente à de hautes températures, lorsque le pôle positif est une plaque d'argent ou de platine, ne tient qu'à l'établissement d'une communication métallique directe entre les deux pôles. On conçoit d'ailleurs que cette communication puisse se détruire par le refroidissement de la masse.

Le protosulfure d'étain éprouve aussi un accroissement de conductibilité par l'action de la chaleur. La cause en est très-probablement la même; mais la nature cassante de ce sulfure n'a pas permis à M. Hittorff de l'étudier, comme les deux précédents.

Le séléniure d'argent et le sous-séléniure de cuivre n'ont que les propriétés des conducteurs métalliques ordinaires.

Les tableaux suivants contiennent les valeurs des résistances du sulfure d'argent et du sous-sulfure de cuivre à diverses températures. M. Hittorss ne les donne, avec raison, que comme des résultats approchés, destinés à indiquer la marche des phénomènes. Les températures sont exprimées en degrés centigrades, et les résistances sont mesurées par des longueurs de fil de platine de omm,50 de diamètre.

Sous-sulfure de cuivre. — Cylindre de 15^{mm},2 de longueu sur 5^{mm},5 de diamètre.

| Température. | Résistance. |
|--------------|------------------|
| 0 | m - |
| 0 | 1017 0 ,0 |
| 10 | 6129,0 |
| 51 | 1080,0 |
| 67 | 612,0 |
| 85 | 360,0 |
| 103 | 201,6 |
| 107 | 84,6 |
| 113 | 74,7 |
| 136 | 46,8 |
| 152 | 34,2 |
| 184 | 19,8 |
| 192 | 18,0 |

II. — Sulfure d'argent. — Cylindre de 20 millimètres de lor gueur sur 5^{mm}, 3 de diamètre.

| Température. | Résistance. |
|--------------|----------------------|
| 84° | 4863 ^m ,o |
| 93 | 3555,o |
| 113 | 1278,0 |
| 129 | 1080,0 |
| 148 | 603,0 |
| 158 | 364,5 |
| 165 | 230,4 |
| 170 | 124,2 |
| i 80 | 7,92 |
| 195 | 6,93 |

Paris. - Imprimerie de Bachelier, rue du Jardinet,

SUR L'EXPLICATION DU PHÉNOMÈNE DES COURONNES:

PAR M. E. VERDET.

Les couronnes sont les cercles colorés qu'on voit autour du soleil ou de la lune, lorsque l'atmosphère est chargée de vapeurs vésiculaires, et qui paraissent immédiatement en contact avec le disque de ces astres, présentant leurs couleurs dans l'ordre caractéristique des phénomènes de diffraction, le rouge en dehors et le violet en dedans.

Les physiciens s'accordent à rapporter ces phénomènes à la diffraction produite par les globules de vapeur répandus dans l'atmosphère; et comme on peut reproduire des apparences tout à fait semblables en regardant un objet lumineux à travers une lame de verre recouverte, soit de vapeur aqueuse condensée, soit d'une poussière à grains sins et sensiblement égaux, telle que la poussière du lycopode, il ne saurait y avoir aucun doute sur l'explication généralement admise. Mais il y a, dans la manière de présenter cette explication, des difficultés qui n'ent pas encore été résolues, à ma connaissance.

Quelques auteurs, ayant complétement assimilé le phénomène des couronnes au phénomène des réseaux, ont Pensé que la distribution régulière des globules de vapeur ou des grains de poussière était aussi nécessaire que l'égalité de leurs diamètres, et qu'en conséquence le diamètre angulaire des anneaux ne dépendait pas de la grandeur des Parties opaques, mais de la somme des grandeurs d'un intervalle opaque et d'un intervalle transparent (*). Il est fa-

^(*) Telle est l'opinion développée par M. Delezenne dans un premier Mémoire sur les couronnes (Mémoires de la Société royale de Lille, 1837), et admise par divers auteurs de Traités de physique. Dans un second Mémoire publié en 1838 dans la même collection, M. Delezenne a réfuté luimème les expériences qui l'avaient conduit à cette théoric. Nous croyons donc inutile de les discuter.

cile de prouver, par diverses raisons, que cette théorie n'est pas l'expression exacte des phénomènes.

Premièrement, il n'est guère possible de concevoir l'existence d'une distribution régulière des globules de vapeur qui flottent dans l'atmosphère ou des grains de poussière qu'on projette tout à fait au hasard sur une lame transparente.

En second lieu, dans son Mémoire inséré au tome III des Astronomische Abhandlungen de Schumacher, Fraunhofer a déterminé, avec son habileté ordinaire, les lois exactes des apparences colorées produites par un système de disques circulaires opaques égaux entre eux, mais distribués d'une manière quelconque au devant de l'œil. Il introduisait entre deux lames de verreun grand nombre de petits disques métalliques égaux, dont le diamètre lui était connu, et, plaçant ce système au devant de la lunette de son appareil, il mesurait les diamètres des anneaux colorés. Il a reconnu ainsi que les diamètres des anneaux brillants étaient en raison directe des longueurs d'ondulation, et en raison inverse des diamètres des disques, et nullement de la somme d'un intervalle opaque et d'un intervalle transparent. Ces lois ont été confirmées plus tard par les expériences de M. Babinet (*).

La question est donc d'expliquer comment des disques ou des globules circulaires égaux entre eux, mais distribués sans aucune régularité, produisent un système d'anneaux colorés aussi réguliers et soumis à des lois aussi simples. Fraunhofer pense que chaque globule produit individuellement un système d'anneaux, et que la superposition de ces systèmes identiques constitue l'apparence observée. Tous les globules envoyant par diffraction la même couleur dans une direction donnée, l'œil ne doit voir que cette couleur dans cette direction; il voit une autre couleur dans une direction dif-

^(*) Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome VI.

érente, et la succession des couleurs présente les mèmes ilternatives que dans le cas d'un seul globule. Il est facile le voir combien cette explication est imparfaite : elle suppose d'abord, ce qui n'est pas admissible, qu'autour de chaque globule la lumière est diffractée comme s'il n'y avait pas d'autres globules dans le voisinage; elle ne tient aucun compte de l'interférence possible des rayons diffractés par des globules différents; enfin, elle ne considère pas même exactement l'action exercée par un globule unique placé à la surface d'une onde lumineuse.

M. Babinet a donné le véritable principe de la théorie dans son Mémoire d'optique météorologique, inséré au tome VI des Comptes rendus de l'Académie des Sciences: « Un point lumineux, dit M. Babinet, produisant son » image ordinaire au fond de l'œil, si, hors de la ligne qui » joint le point à l'œil, mais assez près de cette ligne, on » place un petit obstacle opaque, l'effet de ce petit corps » opaque sera exactement le même que celui d'une ouver-» ture toute pareille illuminée par la lumière incidente, » en sorte qu'autant le globule semble devoir produire d'o-» pacité, autant, en réalité, il produit d'illumination. » Ce paradoxe trouve son explication très-facile dans la » théorie des ondes. En effet, il résulte des interférences » que la partie efficace d'une onde se réduit à un petit cercle » tel, qu'entre le rayon direct venu du centre du cercle et » celui qui vient de la circonférence de ce cercle, il y ait » un quart d'onde de différence. Tout le reste de l'onde » peut être considéré comme s'entre-détruisant mutuelle-» ment par l'effet des interférences; mais, par l'interposi-» tion d'un globule, vous supprimez une partie de cette » onde nécessaire à la destruction des ondes élémentaires » qui existent dans son voisinage, vous faites renaître » celles-ci que la partie supprimée ne détruit plus; et vous » revenez au théorème ci-dessus, savoir : que le globule » interposé produit autant d'illumination qu'il semble de» voir en éteindre. Ensuite le earré de l'intégrale des petits
» mouvements dérivés vous dira à quelle position, à quelle
» distance angulaire cette illumination sera efficace, et
» quelle sera l'intensité de cette lumière à toute distance
» angulaire des particules considérées. »

On peut opposer à cette théorie la même difficulté qu'à celle de Fraunhofer. Elle serait exacte s'il n'y avait qu'un seul globule entre l'œil de l'observateur et le corps lumineux, ou si du moins les globules étaient séparés par des intervalles très-grands relativement à leurs dimensions; mais, du moment où leurs distances sont assez petites pour que les essets de l'un d'entre eux soient modifiés par les globules voisins, on ne voit plus ce qui doit résulter de toutes ces modifications.

L'explication suivante nous paraît dégagée de ces diverses difficultés.

Considérons la surface d'une onde lumineuse sur laquelle se trouvent distribués, d'une manière irrégulière, un grand nombre de corpuscules opaques, circulaires et égaux. Tous les rayons qui viennent de la surface de l'onde, parallèlement à une direction donnée, tomber sur l'ouverture de la pupille ou sur l'objectif de la lunette qui sert à l'observation du phénomène, convergent en un même point de la rétine ou du plan focal de l'objectif; et l'intensité de la lumière en ce point résulte de leur interférence réciproque. Comme ils constituent un cylindre oblique, ayant pour base l'ouverture de la pupille ou celle de l'objectif, il est clair qu'ils proviennent d'une partie de la surface de l'onde (supposée sensiblement plane), égale en étendue à cette base, et, par conséquent, très-grande par rapport aux longueurs d'ondulation, et par rapport aux diamètres des corpuscules. Les divers cylindres parallèles à diverses directions ne proviennent pas de la même partie de la surface de l'onde, mais de parties égales et recouvertes de globules irrégulièrement distribués. Néanmoins il est facile de voir que les intensités de la lumière aux divers points de convergence doivent varier de la même manière que si tous ces cylindres provenaient d'une même partie de la surface de l'onde sous diverses inclinaisons, et c'est évidemment aux variations de ces intensités, si elles ont lieu suivant une loi régulière, que sont dues les apparences des couronnes.

Le problème peut donc être remplacé par un problème équivalent. Il s'agit de déterminer suivant quelle loi varie l'intensité de la lumière envoyée dans diverses directions par une portion limitée d'onde plane, recouverte de corpuscules égaux et circulaires, distribués sans aucun ordre régulier. Cette portion limitée de l'onde est de forme circulaire, et peut être assimilée à une ouverture circulaire de très-grande dimension; mais il est inutile de restreindre ainsi la question, et l'on peut la résoudre en supposant une forme quelconque à l'ouverture hypothétique qui représente une partie de l'onde plane.

Pour y parvenir, il suffit de remarquer qu'une onde plane tombant sur une très-grande ouverture de forme quelconque, n'envoie au delà de l'ouverture une lumière sensible que dans la direction normale à l'onde, et que dans toute direction tant soit peu dissérente, les vitesses envoyées Par les divers éléments se détruisent presque entièrement Par interférence. Si l'on dispose sur cette ouverture un grand nombre de petits corpuscules opaques, de manière à la transformer en quelque sorte en une réunion de petites ouvertures, on rend sensible la lumière envoyée dans des directions autres que celles des rayons incidents. Il suit de là que la vitesse de vibration envoyée dans une telle direclion par les parties de l'onde non interceptées par les corps opaques, est sensiblement égale et de signe contraire à celle qu'enverraient les parties interceptées, puisque, si les corps ^oPaques n'existaient pas, la résultante de ces deux vitesses serait à peu près nulle. L'intensité de la lumière étant d'ailleurs proportionnelle au carré de la vitesse de vibration, on voit que les intensités produites par les deux parties de la surface de l'onde sont sensiblement égales entre elles. Donc, en définitive, les effets d'une grande ouverture recouverte de corpuscules opaques sont identiques à ceux d'un système de petites ouvertures égales aux grains opaques, et distribuées de la même manière.

Si, comme cela a lieu dans les circonstances favorables à la production naturelle ou artificielle des couronnes, tous les grains opaques sont circulaires et égaux entre eux, on a simplement à considérer les phénomènes produits par un système de petites ouvertures circulaires égales entre elles, mais irrégulièrement distribuées, et la question n'offre plus de difficulté. Considérons l'une quelconque de ces ouvertures circulaires: la vitesse de vibration qu'elle envoie dans une direction donnée dépend de l'angle \upha compris entre cette direction et la normale; on peut donc la représenter par le produit d'une fonction de cet angle et du sinus d'un arc proportionnel au temps, c'est-à-dire par

$$F(\varphi) \sin 2\pi \frac{t}{T}^{(\star)}$$
.

Les éléments d'une deuxième ouverture circulaire enverront, dans la même direction, des vitesses qui ne disséreront des vitesses envoyées par les éléments correspondants de la première, que par une dissérence de marche constante pour tous les éléments, mais dépendant de l'angle φ et de la

$$1 - \frac{1}{1 \cdot 2} \left(\frac{\pi r \sin \varphi}{\lambda} \right)^2 + \frac{1}{(1 \cdot 2)^2 \cdot 3} \cdot \left(\frac{\pi r \sin \varphi}{\lambda} \right)^4 - \frac{1}{(1 \cdot 2 \cdot 3)^2 \cdot 4} \cdot \left(\frac{\pi r \sin \varphi}{\lambda} \right)^6 + \dots,$$

^(*) La fonction qui est ici désignée par F(φ) n'est point exprimable en termes finis, mais M. Knochenhauer a démontré qu'elle était égale à la série suivante:

où à désigne la longueur d'ondulation et r. le diamètre de l'ouverture. (Die Undulations theorie des Lichts, page 23.) M. Schwerd a donné une Table

position relative des deux ouvertures. Soit d, cette différence; on pourra représenter la vitesse résultante par

$$\mathbf{F}(\varphi) \sin 2\pi \left(\frac{t}{\mathbf{T}} - \frac{\delta_1}{\lambda}\right)$$

Les vitesses envoyées par les autres ouvertures auront des expressions semblables, et, en définitive, la vitesse envoyée par le système entier dans la direction φ sera

$$\mathbb{F}(\varphi)\left[\sin 2\pi \frac{t}{\mathbf{T}} + \sin 2\pi \left(\frac{t}{\mathbf{T}} - \frac{\delta_1}{\lambda}\right) + \sin 2\pi \left(\frac{t}{\mathbf{T}} - \frac{\delta_2}{\lambda}\right) + \ldots\right],$$

et l'intensité de la lumière sera, d'après les règles connues des interférences,

$$[F(\phi)]^{2} \left\{ -\left(\sin 2\pi \frac{\delta_{1}}{\lambda} + \cos 2\pi \frac{\delta_{2}}{\lambda} + \dots\right)^{2} + \left(\sin 2\pi \frac{\delta_{1}}{\lambda} + \sin 2\pi \frac{\delta_{2}}{\lambda} + \dots\right)^{2} \right\}.$$

Si N est le nombre des ouvertures, cette expression se réduit à

Or, si les ouvertures sont distribuées sans aucune loi régulière, les différences de phase δ_1 , δ_2 ,..., $\delta_1 - \delta_3$, $\delta_1 - \delta_3$,..., etc., auront, quel que soit φ , un très-grand nombre de valeurs différentes les unes des autres, de façon

des. valeurs de cette fonction et de son carré depuis $\varphi=0$ jusqu'aux valeurs où elle cesse d'avoir une valeur sensible; de telle sorte qu'on peut la considérer comme aussi bien connue que si elle était susceptible d'une expression finie.

que les cosinus auront un très-grand nombre de valeurs distribuées irrégulièrement entre + 1 et - 1. Leur somme sera donc, en définitive, à très-peu près nulle et négligeable devant N. L'intensité de la lumière aura donc pour expression

$$N[F(\varphi)]^{2}$$
.

De là résulte évidemment l'identité des auneaux colorés d'une seule ouverture et de ceux d'un système d'ouvertures pareil au système considéré. Il n'y a de différence que sous le rapport de l'intensité.

Le phénomène des couronnes doit donc être soumis aux mêmes lois que celui des anneaux colorés d'une ouverture circulaire. Il en résulte que les diamètres des anneaux brillants ne doivent pas être exactement proportionnels aux nombres 0, 2, 4, 6, etc., comme on l'a dit quelquefois, mais varier un peu moins vite.

Les diamètres des anneaux obscurs doivent aussi varier moins vite que les nombres 1, 3, 5, etc., et même, pour le premier anneau, la différence doit être assez grande. En effet, les déviations des maxima de lumière sont, dans le cas d'une ouverture circulaire, proportionnelles aux nombres

o 1475 2400 3325 4250 et celles des minima, proportionnelles aux nombres

1008 2009 2014 3816 4668 (*)

Ces résultats paraissent, au premier abord, entièrement contraires aux expériences de Fraunhofer. Lorsque Fraunhofer a mesuré le diamètre des couronnes, comme il a été dit plus haut, il a trouvé que, dans les anneaux produits par des disques métalliques de 0^{po},027 de diamètre, les déviations de la couleur rouge étaient égales à

3' 15" 5' 58" 8' 41"

^(*) Knochenhauer, page 26.

et ces nombres suivent une loi toute dissérente de la loi théorique qui vient d'être énoncée comme applicable aux déviations des maxima de lumière. Mais il faut remarquer que Fraunhofer n'a pas mesuré les diamètres des couronnes produites par la lumière rouge homogène, il a simplement déterminé les positions des anneaux rouges dans le système d'anneaux colorés produits par la lumière blanche. Or, en examinant ces anneaux, on reconnaît que les points qui paraissent colorés en rouge sont précisément ceux où l'intensité de la lumière est la plus faible. Ainsi les anneaux rouges ne correspondent point aux maxima d'intensité de la lumière rouge, mais aux minima moyens de la lumière blanche. Leurs diamètres doivent donc varier suivant la loi qui exprime la déviation des minima de lumière. Telle est effectivement la loi des nombres trouvés par Fraunhofer; les déviations 3' 15", 5' 58" et 8' 41" sont exactement proportionnelles aux nombres 1098, 2009 et 2014.

Les observations de Fraunhofer, bien loin de contredire la théorie, la confirment complétement. Néanmoins, afin de ne conserver aucun doute sur ce sujet, j'ai pris quelques mesures avec la lumière rouge homogène, et le résultat en a été exactement conforme aux lois théoriques. Au centre d'un théodolithe semblable à celui de Fraunhofer, qui permettait de mesurer les angles de déviation à quinze secondes près, j'ai fixé une plaque de verre recouverte de poussière de lycopode, sur laquelle j'ai fait tomber des rayons de lumière venus d'une lampe électrique placée à 8 mètres de distance, et disposant au devant de la lunette de l'instrument un verre rouge d'une teinte bien homogène, j'ai déterminé les déviations des deux premiers anneaux.

J'ai trouvé ainsi pour la déviation du premier anneau obscur 1° 29' 45", et pour celle du deuxième 2° 42'. Admettant la première déviation comme exacte, la théorie donnerait 2° 44' pour la seconde. Par la même méthode, j'ai

déterminé, dans le phénomène produit par la lumière blanche, la déviation des deux premiers minima de lumière, et j'ai obtenu les nombres 1° 15' 45" et 2° 21'. Prenant encore le premier nombre comme exact, le second serait, d'après la théorie, 2° 19'.

Il ne peut rester aucun doute sur la vraie loi des phénomènes (*).

J'ai cherché encore à vérifier la théorie précédente en produisant les phénomènes de diffraction dus à un système d'ouvertures circulaires égales, irrégulièrement distribuées. J'ai fait percer, dans diverses plaques de cuivre, un grand nombre de petits trous circulaires, égaux entre eux, mais distribués sans aucun ordre. En les plaçant au devant d'une lentille achromatique, à une grande distance de l'ouverture très-petite par où s'introduisait la lumière, j'ai obtenu, au foyer de la lentille, des systèmes d'anneaux concentriques, entièrement semblables à des couronnes. Toutefois, le diamètre des trous devant être d'au moins 1 de millimètre, si l'on veut qu'ils soient bien réguliers et bien égaux, les anneaux, ainsi obtenus, sont beaucoup moins larges que les couronnes produites par le lycopode, et je n'ai pu en mesurer le diamètre, à l'aide de mon théodolithe, avec une exactitude suffisante.

Les raisonnements développés dans ce Mémoire peuvent s'appliquer, sans modification, à la théorie des phéno-

^(*) Fraunhofer a commis une erreur du même genre que celle qui vient d'être signalée, dans l'interprétation de ses expériences sur les phénomènes de diffraction produits par une ouverture étroite à bords rectilignes. Il a mesuré les déviations des franges rouges qui s'observent quand on fait usage de lumière blanche, et les a trouvées exactement proportionnelles aux nombres 2, 4, 6, etc. Cette loi est précisément celle que la théorie indique pour les minima d'intensité; les maxima correspondent à des déviations proportionnelles aux nombres 0, 2,86, 4,91, 6,91, etc. Les franges rouges étant, comme dans le cas des couronnes, les points les moins éclairés de l'ensemble des franges, les expériences de Fraunhofer s'accordent avec la théorie qu'elles paraissent contredire.

mènes produits par un système de fils étroits, égaux et parallèles, mais séparés les uns des autres par des intervalles inégaux. Il en résulte que ces phénomènes doivent être identiques à ceux que produirait une fente rectiligne d'une largeur égale au diamètre des fils, et qu'en conséquence on doit observer un système de franges dont les déviations sont en raison inverse des diamètres des fils. Telle est la loi démontrée expérimentalement par Young, et d'après laquelle ce physicien a construit l'instrument connu sous le nom d'ériomètre. On voit que les objections opposées par divers auteurs à cet instrument ne sont pas fondées.

Je ferai remarquer, en terminant, qu'il n'est pas toujours permis, dans la théorie de la disfraction, de substituer un système de petites ouvertures transparentes à un système de petits corps opaques. Ainsi les phénomènes produits par un fil de petit diamètre sont entièrement différents de ceux que produit une fente étroite. Il est facile d'en concevoir la raison. Si une onde lumineuse tombe sur une ouverture de dimension très-grande par rapport aux longueurs d'ondulation, on sait qu'il n'y a de lumière sensible transmise que dans la direction normale de l'onde. Si l'on place sur cette ouverture un système de petits corps opaques, de telle façon que la vitesse de vibration envoyée par les parties de l'onde non interrompues, dans des directions dissérentes de la normale à l'onde, acquière une valeur sensible, on peut dire que cette vitesse est sensiblement égale et de signe contraire à celle qu'enverraient les parties de l'onde recouvertes par les corps opaques, puisque la somme algébrique de ces deux vitesses doit avoir une très-petite valeur par rapport à elles-mêmes. Cela arrivera toutes les fois que les corps opaques seront très-nombreux et très-rapprochés. Mais s'ils sont peu nombreux et séparés les uns des autres par de grands intervalles, les deux vitesses de vibration envoyées par les deux parties de l'onde seront toutes les deux des quantités très petites, et leur somme algébrique, qui représentera toujours la vitesse envoyée par l'onde entière, sera très-petite, sans qu'elles soient égales et de signes contraires. L'application du principe dont on a fait usage dans ce Mémoire ne conduirait, dans ce cas, qu'à des résultats erronés.

NOTE SUR L'ABSORPTION DES ULMATES SOLUBLES PAR LES PLANTES;

PAR M. J. MALAGUTI.

M. Soubeiran a démontré l'absorption des ulmates alcalins pendant la végétation, par deux expériences.

Première expérience. — Une plante de lampsane, dont les racines étaient plongées dans une dissolution d'ulmate d'ammoniaque, a continué à végéter et à prospérer. La dissolution, que l'on changeait tous les jours, se décolorait en partie.

Seconde expérience. — Des haricots et de l'avoine ont très-bien parcouru toutes les phases de la végétation dans un sol privé de matières organiques, et contenant un peu de sulfate et de phosphate de chaux, et que l'on arrosait de temps en temps avec de l'ulmate d'ammoniaque.

Ceux qui ne croient pas à l'absorption de l'humus accepteront difficilement des résultats obtenus avec une plante (la lampsane) qui se trouvait dans un état anormal; ils ajouteront que rien ne prouve que les haricots et l'avoine aient accompli leur végétation sous l'influence de l'ulmate d'ammoniaque, puisque dans le sol il devait se trouver du phosphate et du sulfate de cette base. En effet, si l'on met du sulfate de chaux ou de la poudre d'os calcinés (à plus forte raison du phosphate tribasique de chaux artificiel) en contact avec de l'ulmate d'ammoniaque, il se forme de l'ulmate de chaux, et en mème temps du sul-

fate et du phosphate d'ammoniaque; de même, si l'on met du phosphate et du sulfate d'ammoniaque en contact avec de l'ulmate de chaux, il y a encore double décomposition. Dans tous les cas, il y a partage, et il se forme quatre sels.

J'ai cru compléter la démonstration de M. Soubeiran, en faisant une expérience à l'aide de la balance.

J'ai rempli la moitié de deux grands entonnoirs avec du gravier, et l'autre moitié avec de la brique pilée contenant un centième d'os calcinés, et autant de craie. J'ai semé sur ces deux sols artificiels, humectés avec de l'eau distillée, la même quantité de graine de cressonnette. En attendant la germination, j'ai préparé, au moyen de la tourbe, de l'ulmate d'ammoniaque parfaitement neutre, que j'ai divisé en deux lots égaux, ayant chacun le volume de 2 litres. Un des lots a été mis à part, l'autre a été réservé pour l'arrosage d'un des deux sols.

Les graines ayant levé quatre jours après les semailles, on a commencé à les arroser tous les jours, les unes avec 100 centimètres cubes d'eau distillée, les autres avec le même volume d'ulmate d'ammoniaque. Après cinq arrosages, la différence entre les deux végétations était déjà fort marquée : celle qui était baignée périodiquement par l'ulmate était d'un vert foncé; l'autre, baignée par l'eau. était d'un vert clair.

Après dix-huit arrosages, c'est-à-dire après vingt-deux jours d'expériences, la plante la plus luxuriante menaçant de verser, je fais la récolte. A cet esset, j'enlève horizontalement de chaque entonnoir une forte couche de terre que je dépose sur un crible dont la toile métallique, à mailles très-larges, plonge dans l'eau distillée. Bientôt la terre se délaye, sort du crible, et les plantes peuvent être séparées avec leurs racines.

Les deux récoltes, desséchées à l'air et dans les mêmes circonstances, pesaient, celle arrosée avec de l'eau,

128,550; celle arrosée avec l'ulmate d'ainmoniaque, 168,150.

Le sol imprégné d'ulmate a été lavé jusqu'à ce que l'eau s'écoulât limpide et incolore; ensuite on y a versé de l'acide chlorhydrique étendu, et dès que l'eau d'égouttage a indiqué une faible réaction acide, on a bouché l'entonnoir; après vingt-quatre heures, on l'a débouché, et l'on a recommencé les lavages, que l'on a continués jusqu'à ce que l'eau devînt neutre.

Au traitement par l'acide chlorhydrique a succédé un traitement par l'eau ammoniacale. Celle-ci est sortie de l'entonnoir d'abord très-noire, ensuite elle est devenue incolore. On a alterné les deux traitements jusqu'à ce qu'on ait été sûr que dans la terre il n'y avait plus trace d'acide ulmique.

Toutes les eaux colorées par l'ulmate d'ammoniaque ont été réunies au reste du lot employé. Celui-ci a été amené à neutralité et au volume de 2 litres.

On a ajouté alors aux deux lots des quantités égales de chlorure de calcium dissous : il s'est formé aussitôt deux précipités qui ont été jetés séparément sur deux filtres faits avec le même papier, et amenés au même poids. Les deux précipités ont été soigneusement lavés, desséchés, d'abord à l'air libre, et puis dans le vide de la machine pneumatique; enfin, ils ont été pesés avec la même balance qui avait servi à équilibrer les deux filtres vides.

L'ulmate de chaux provenant du liquide qui avait été conservé comme point de comparaison, pesait 2^{gr},600 de plus que l'autre ulmate.

Ulmate de chaux du témoin..... 5^{er},700 Ulmate de chaux de l'expérience.... 3^{er},100

Or, 0^{gr} ,590 de ce sel ont produit 0^{gr} ,130 sulfate de chaux = 0^{gr} ,053 de chaux.

Par conséquent, l'ulmate d'ammoniaque, employé à l'arrosage de la cressonnette, a perdu 287,367 d'acide ulmique, tel qu'il se trouve dans l'ulmate de chaux desséché dans le vide.

On pourrait supposer que l'acide ulmique fût resté dans le sol, sous une forme inconnuc qui aurait échappé à l'action des réactifs; mais cette transformation ne pourrait pas être le résultat du contact de l'acide ulmique, soit avec les parties terreuses, soit avec les parties externes des racines. Or, il s'agit de prouver que cet acide est absorbé, et non pas de dire ce qu'il devient après l'absorption.

Cette expérience et celles de M. Soubeiran me semblent démontrer l'absorption des ulmates solubles pendant la végétation, et en même temps leur utilité.

NOTE SUR LES COMBINAISONS DE QUELQUES AMIDES;

www.wwwwwwww

PAR M. V. DESSAIGNES.

Je me propose de faire connaître, dans ce travail, de nouvelles combinaisons formées par plusieurs amides, tant artificielles que naturelles, et principalement avec l'oxyde de mercure. Les amides, même les plus neutres de réaction, se combinent facilement avec l'oxyde mercurique, préparé par voie humide, et la combinaison a lieu, tantôt sans perte d'eau, tantôt avec élimination de 1 équivalent d'eau.

Urée.

Une dissolution d'urée, chaussée presque à l'ébullition, à laquelle on ajoute de l'oxyde de mercure, en petite quantité à la fois, le dissout d'abord entièrement. Il vient ensuite un moment où l'oxyde ne disparaît plus, mais il pâlit peu à peu, et, en ajoutant de l'urée et chaussant longtemps, on obtient un dépôt pulvéruleux A, blanc avec une

36

teinte jaune. On jette alors sur un filtre; et la liqueur filtrée dépose, après vingt-quatre heures, sur les parois du vase, une incrustation B, mince, adhérente, blanche et dure, qui augmente un peu, par un plus long repos. Les deux produits ont été réduits en poudre fine, lavés et séchés à 100 degrés. On les a mis en suspension dans l'eau et décomposés par l'hydrogène sulfuré; l'urée, séparée par le filtre du sulfure mercurique, a été séchée dans le vide. Chaussée à 100 degrés dans un courant d'air non desséché, elle dégage constamment de l'ammoniaque.

I. 15,357 du produit A ont donné 1,188 de HgS et 0,3335 d'urée.

II. 187,581 du produit B ont donné 1,381 de HgS et 0,372 d'urée.

III. 187,269 du produit B, autre préparation, ont donné 1,099 de HgS et 0,301 d'urée.

IV. 187,352 du produit B, même préparation, ont donné 1,167 de HgS et 0,312 d'urée.

| | | Expe | rience. | | | |
|------|--------|--------|---------|--------|-------------|---------|
| | 1. | 11. | | IV. | | Calcul. |
| HgO | 81,5o | 81,27 | 80,60 | 80,32 | HgO | 80,88 |
| Urée | 24,58 | 23,52 | 23,71 | 23,08 | C2 H6 N4 O. | 19,12 |
| | 106,08 | 104,79 | 104,31 | 103,40 | H^2O | 3,37 |
| | | | | | | 103,37 |

Oxamide.

On fait bouillir l'oxamide avec de l'eau, et l'on ajoute l'oxyde mercurique, par petites portions, jusqu'à ce qu'il cesse de se décolorer. On remet alors un peu d'oxamide, tant que le produit n'est pas devenu entièrement blanc. On obtient ainsi une poudre très-blanche, lourde, que l'on fait bouillir plusieurs fois à grande cau, pour enlever tout excès d'oxamide.

ost, 785 de ce produit, séchés à 100 degrés, ont été décomposés, à une douce chaleur, par l'acide chlorhydrique

faible; après un entier refroidissement, l'oxamide, recueillie sur un filtre pesé, lavée et séchée à 100 degrés, pesait ogr,3565. Hg S pesait ogr,458.

| · E | Expérience. | | Calcul. |
|-----------------|-------------|------|---------|
| Hg O Oxamide | • • | Hg O | |
| | 99,73 | | 100,00 |

Fumaramide.

La fumaramide, dans l'eau bouillante, décolore rapidement l'oxyde de mercure. On obtient une poudre blanche, qu'on lave soigneusement à l'eau bouillante, et que l'on sèche à 100 degrés. On l'a décomposée par l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré:

I. osr, 524 ont donné o, 3635 de HgS.

II. osr,457 ont donné o,319 de HgS.

| | Expe | rience. | | |
|-----|-------------|--------------|------------------------|---------------------|
| HgO | 1. 64,58 | 11. 64,99 | 2 (HgO) C* H'2 N4O4 | Calcul. 65,45 34,55 |
| | | Pulsena | _ | 100,00 |

Butyramide.

La butyramide dissout facilement l'oxyde de mercure. La combinaison soluble dans l'eau froide doit être concentrée pour cristalliser. Elle se présente sous forme de cristaux minces, nacrés, plus brillants que la butyramide, à laquelle ils ressemblent.

oir,4945 de matière séchée dans le vide ont donné 0,309 de HgS, ou, en 100 parties, 58,20 de HgO.

La formule

demande 58,06. La combinaison a donc lieu avec élimination de 1 équivalent d'eau.

Ann. de Chim. et de l'hys., 3e série, T. XXXIV. (Février 1852.)

Succinimide.

La succinimide dissout très-facilement l'oxyde mercurique. La solution un peu concentrée, et filtrée chaude, se remplit par le refoidissement de prismes fins et soyeux. Lavés et séchés dans le vide, ils ont été décomposés par l'hydrogène sulfuré.

or,637 ont donné 0,373 de HgS, ou, sur 100 parties, 54,47 de HgO.

La formule

C' H' N' O', Hg O

exige 54,54. Il y a donc eu perte de 1 équivalent d'eau dans la combinaison.

Benzamide.

La solution aqueuse de benzamide dissout l'oxyde de mercure. Bientôt la liqueur se prend en une bouillie de cristaux légers, colorés par l'oxyde en excès. On ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution complète des cristaux, et l'on filtre. Par le refroidissement, il se forme une quantité de cristaux lamelleux d'un blanc éclatant. On les a lavés et séchés à 100 degrés.

ŧş

- I. os, 658 ont donné o, 345 de Hg S.
- II. os, 5535 ont donné o, 293 de HgS.

III. ost, 829 ont donné o, 439 de HgS et o, 456 de benzamide séchée dans le vide.

| | E | Expérience | ·. | | |
|-----------|-------|------------|--------|--------------------------|---------|
| | I. | 11. | 111. | | Calcul. |
| Нд О | 48,81 | 49,26 | 49,30 | НдО | 49,09 |
| Benzamide | w | » | 55,00 | C'4 H'2 N2 O | 50,91 |
| | | | 104,30 | $\mathbf{H}^2\mathbf{O}$ | 4,09 |
| | | | • , | | 104,09 |

La benzamide dissout très-peu l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'argent. Elle se dissout abondamment dans l'acide chlordrique concentré, à l'aide de la chaleur. La solution dése, par le refroidissement, de longs prismes agglomérés. Ette combinaison est très-instable. Les cristaux exhalent s vapeurs acides dès qu'ils sont sortis de leur eau mère, deviennent opaques à l'air, en perdant tout leur acide, s bout de quelques jours.

os, 5815 de cristaux fortement pressés dans du papier ont onné 0,468 de chlorure d'argent, ou, sur 100 parties, 20,46 acide chlorhydrique.

La formule

C14 H14 N2 O2, H2 Cl2

xige 23,17.

Sucre de gélatine.

Une dissolution faiblement chaussée de sucre de gélatine lissout promptement l'oxyde mercurique. Par le refroidisement, on obtient de petits cristaux agglomérés, qui deiennent opaques en séchant.

os, 729 séchés dans le vide ont donné 0,462 de HgS et 0,2995 le sucre de gélatine séché à 100 degrés.

| | Expérience. | | Calcul. |
|------|----------------|------|----------------|
| Hg O | 58,98 41,08 | Hg O | 59,02 40,98 |
| • | 100,06 | | 100,00 |

Si l'on chauffe à l'ébullition la solution aqueuse de sucre e gélatine mercurique, il se dégage de l'acide carbonique, liqueur se colore et le mercure se réduit. Il se forme, ître autres produits, du formiate d'ammoniaque; mais la faction est complexe, et je n'en ai pas poursuivi l'étude. L'urine humaine, doucement chauffée avec l'oxyde de ercure, en dissout une petite quantité. En effet, si l'on tre, et qu'on porte le liquide à l'ébullition, il ne tarde s à se déposer une poussière grise, qui blanchit une lame or, et qui est donc du mercure réduit. Cette réaction, que

j'avais observée avant la découverte de la créatinine dans l'urine, me donnait l'espoir d'y trouver le sucre de gélatine; mais j'ai vu depuis que la créatinine et la créatine réduisent l'oxyde de mercure lorsque l'on chausse leur solution aqueuse avec cet oxyde. Un alcaloide, que je me propose de faire connaître ultérieurement, est le produit principal de cette réaction.

L'oxyde de zinc se dissout facilement dans une solution chaude de sucre de gélatine, et, par le refroidissement, il cristallise une quantité de cristaux lamelleux à éclat soyeux.

os, 660 séchés à l'air ont donné 0,230 d'oxyde zincique, ou, en 100 parties, 35,75.

La formule

C' H'' N' O', Zn O

demande 35,07.

L'oxyde de cadmium forme avec le sucre de gélatine une combinaison qui ressemble beaucoup à la précédente.

ogr,827 séchés sur l'acide sulfurique ont donné o ,379 de Cd O, ou, sur 100 parties, 45,82.

La formule

C4 H10 N2 O4, Cd O

exige 45,94.

Deux équivalents de sucre de gélatine, dissous dans réquivalent d'acide nitrique faible, produisent, par l'évaporation, un liquide épais, qui se transforme fort lentement en une masse de cristaux, ressemblant au nitrate d'urée. 05°, 4435 de ces cristaux, séchés sur l'acide sulfurique, ont été dissous et additionnés de carbonate barytique en excès. On a évaporé à siccité, repris par l'eau bouillante et filtré. La liqueur a donné, par l'acide sulfurique, 235 milligrammes de sulfate barytique, qui répond à 28,65 pour 100 de N²O⁵, H²O. Le calcul indique 29,57 pour la formule

2 (C' H' N' O') N' O', H' O.

Le sucre de gélatine, parfaitement pur et exempt d'acide chlorhydrique, rougit sensiblement le papier de tournesol. Chauffé avec une solution d'acétate cuivrique, il enchâsse complétement l'acide acétique; par une ébullition prolongée avec du carbonate calcaire, il dissout une notable quantité de chaux.

Asparagine.

A la liste que j'ai précédemment donnée des plantes de la famille des légumineuses, dont les tiges étiolées contiennent de l'asparagine, j'ajouterai les noms suivants: Lathyrus odoratus, Lathyrus latifolius, Genista juncea, Colutea arborescens.

On peut obtenir, cristallisée, l'asparagine potassique en ajoutant peu à peu un excès d'asparagine en poudre fine à une solution alcoolique de potasse, doucement chauffée dans un tube fermé d'un bouchon. La liqueur, d'abord trouble, s'éclaircit, et le tube se tapisse de cristaux lamelleux.

L'asparagine dissout la chaux, mais la combinaison ne cristallise pas et n'a pu être obtenue sans un excès de chaux. Chauffé à 100 degrés, elle dégage un peu d'ammoniaque. Séchée dans le vide, et décomposée par l'acide oxalique, elle a donné, en 100 parties, 20,66, 20,50 et 20,62 de chaux, et 84,97 d'asparagine chauffée à 130 degrés. La formule

C! HI4 N4 O5 Ca O

demande 18,60 de Ca O et 87,41 de C8 H16 N4 O6.

A une solution chaude d'asparagine, j'ai ajouté peu à peu de l'oxyde de mercure, jusqu'à ce qu'il refusât de se dissoudre. La liqueur, filtrée et évaporée, s'est desséchée comme une gomme. La combinaison, séchée dans le vide, ne contenait que 41,49 pour 100 d'oxyde mercurique, au lieu de 46,76 pour la formule

• C' H'' N' O', Hg O.

A de l'eau bouillante, contenant de l'oxyde de mercure

en suspension, j'ai ajouté de l'asparagine en excès, et j'ai fait bouillir jusqu'à ce que l'oxyde se soit converti en une poudre entièrement blanche, que j'ai lavée à plusieurs reprises à l'eau bouillante.

I. 0^{sr},996 séchés dans le vide ont donné 0,670 de HgS et 0,416 d'asparagine séchée à 140 degrés.

II. 2¹⁷,304 séchés à 100 degrés ont donné 1,557 de HgS et 0,955 d'asparagine séchée à 140 degrés.

Ces résultats ne s'accordent complétement ni avec l'une ni avec l'autre des deux formules :

| • | Expé | rience. | | Ca | ilcul. |
|--------------|---------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Нд О | $\overbrace{62,61}$ | II. 62,00 | 2 Hg O | 1. 63.71 | II. 62.07 |
| C8 H16 N4 O6 | - | | Cº H¹6 Nº O6 | | |
| | 104,37 | 104,30 | | 102,64 | 100,00 |

L'oxyde de cadmium se dissout facilement dans une solution d'asparagine. La liqueur, filtrée chaude, produit, par le refroidissement, une grande quantité de prismes fins et brillants.

or,551 séchés dans le vide, dissous par l'acide chlorhydrique, puis traités par l'hydrogène sulfuré, ont donné 0,215 de sulfure cadmique ou 34,66 pour 100 d'oxyde de cadmium.

La formule

exige 34,13.

Un équivalent d'asparagine et 1 équivalent de sulfate de cuivre ont été dissous. Par le refroidissement, il s'est formé une quantité d'aiguilles soyeuses qui sont de l'asparagine cuivrique, et le liquide filtré, qui est bleu et très-acide, a refusé de cristalliser. Il contient de l'asparagine, de l'acide sulfurique et de l'oxyde de cuivre. La réaction peut se représenter par l'équation suivante :

2
$$(C^6 H^{16} N^4 O^6) + 2 (SO^3, Cu O) = C^6 H^{14} N^4 O^3, Cu O + C^6 H^{16} N^4 O^6, SO^3 H^2 O + SO^3, Cu O.$$

On a dissous ensemble 1 équivalent d'asparagine et 2 équivalents de chlorure mercurique. Par le refroidissement, on a obtenu un mélange de prismes fins et de gros cristaux. Ceux-ci étaient de l'asparagine. On a fait alors une solution contenant 1 équivalent d'asparagine et 4 équivalents de chlorure. Les cristaux obtenus, semblables aux prisu es fins de la première expérience, étaient homogènes.

I. 087, 562 séchés dans le vide, analysés par l'acide chlorhydrique et le chlorure stanneux, ont donné 0, 332 de mercure.

II. os, 809 ont donné o ,555 de Hg S.

III. 087,571 précipités par le nitrate argentique, puis traités par l'ammoniaque et un mélange d'acide nitrique et d'acide acétique, ont donné 0,500 de Ag Cl².

| |] | Expérience | . | | |
|----------|---------------|--------------|--------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Нg Cl | • I. 59,07 | 11. 59,14 | III. " 21,62 | C° H'° N° O° Hg° | Calcul 19,61 59,36 21,03 |
| | | | | | 100,00 |

L'asparagine anhydre absorbe le gaz chlorhydrique sec. La combinaison, obtenue par un courant très prolongé, dans deux préparations différentes, contenait 10,02 et 10,98 pour 100 d'acide chlorhydrique.

La formule

exige 12,11.

L'asparagine hydratée, réduite en poudre très-fine, a été soumise à un courant prolongé de gaz chlorhydrique sec. On a chassé le gaz acide par un courant d'air desséché. L'augmentation de poids de la matière a été de 23,19 pour 100. La combinaison répandait à l'air humide des vapeurs acides. Quand ce dégagement a eu cessé, on a dissous la matière dans l'eau chaude, et l'on a obtenu, par le refroidissement, de gros cristaux, qui, lavés rapidement et séchés, n'étaient pas déliquescents. Ces cristaux ne contiennent que de l'acide chlorhydrique et de l'asparagine non altérée, comme je m'en suis assuré en les neutralisant par de l'ammoniaque.

or,618 séchés dans le vide ont donné 0,520 de Cl'Ag ou 21,39 pour 100 d'acide chlorhydrique.

La formule

C' H'' N' O', H' Cl'

demande 21,65. La même combinaison, cristallisée, s'obtient par la dissolution de 1 équivalent d'asparagine dans 1 équivalent d'acide chlorhydrique affaibli, concentrant à une douce chaleur, et ajoutant de l'alcool.

Le nitrate d'asparagine est aussi très-facile à préparer, en dissolvant i équivalent d'asparagine dans i équivalent d'acide nitrique étendu, évaporant dans le vide, sur de la chaux, jusqu'à consistance de sirop, et mettant ensuite dans une étuve faiblement chaussée. Presque tout le liquide se convertit en gros cristaux non déliquescents, et qui ne contiennent que de l'asparagine et de l'acide nitrique.

La dissolution de 1 équivalent d'asparagine dans moins de 2 équivalents d'acide sulfurique affaibli, laisse, par la concentration dans le vide, déposer de gros cristaux, qui sont de l'asparagine non combinée. Si l'on dissout 1 équivalent d'asparagine dans 2 équivalents d'acide sulfurique, il ne se forme plus de cristaux d'asparagine; mais la combinaison a refusé de cristalliser, même par l'addition de l'alcool.

Les combinaisons de l'asparagine décrites dans cette Note, ainsi que celles précédemment connues, peuvent se représenter par les formules suivantes:

| paragin | e cristallisée | Cº H ²⁰ N ⁴ O ⁶ ; |
|-----------------|---------------------|--|
| w | anhydre | Cº H¹º Nº Oº; |
| 39 | potassique | C' H'' N' O', KO; |
| >> | calcique | C' H'' N' O', Ca O; |
| 10 | cuivrique | C' H'' N' O', Cu O; |
| > | argentique | C' H'' N' O', Ag O; |
| w | zincique | C' H'' N' O', Zn O; |
| » | cadmique | C' H'' N' O', Cd O; |
| 70 | mercurique | C' H" N' O', Hg O? |
| w | bimercurique | C' H" N' O', 2 Hg O? |
| > | nitro-argentique | C ⁸ H ¹⁶ N ¹ O ⁶ , 2 (N ² O ⁵ , Ag O); |
| 71 | chloromercurique | C' H'6 N' O', 4 (Hg Cl2); |
| w | oxalique | $C^8 H^{16} N^4 O^6$, $2 (C^2 H^2 O^4)$; |
| 20 | chlorhydrique | C6 H16 N4 O6, H2 Cl2; |
| 'n | sous-chlorhydrique. | 2 (C8 H16 N4 O6), H2 Cl2? |
| » | nitrique | C' H'6 N' O6, N2O5, H2O? |
| » | sulfurique | $C^8 H^{16} N^4 O^6$, 2 (SO3, H2O)? |

MÉMOIRE

r le Cyanure double de potassium et d'argent, et sur son rôle dans l'Argenture électrochimique;

PAR M. H. BOUILHET.

Lorsque l'on met un sel quelconque d'argent en contact ec du cyanure de potassium, il se forme un précipité illeboté de cyanure d'argent et un sel de potassium; en outant un excès du réactif, le précipité se redissout, et n obtient un sel cristallisable appelé cyanure double de tassium et d'argent, dont la formule est

Cy K, Cy Ag.

Ce sel cristallise disséremment, suivant la manière dont conduit la cristallisation; en faisant cristalliser lenteent le cyanure double séparé du sel de potasse par des cristallisations préliminaires, il se dépose de petits rhomboèdres parfaitement détachés.

Si l'on fait, au contraire, cristalliser après avoir concentré rapidement la liqueur, c'est sous la forme de petits tables hexagonales que le sel se dépose.

Les rhomboèdres contiennent de l'eau.

Les tables hexagonales n'en contiennent pas.

MM. Glassford et Napier ont déterminé la formule de ces deux modifications:

Par le premier,

$$Cy K$$
, $Cy Ag + HO$;

Par le second,

Mais, quelle que soit leur forme cristalline, la dissolution de ce sel agit de la même manière sur les corps avec lesquels on la met en contact. Parmi les propriétés les plus remarquables de cette dissolution, j'en citerai une qu'on a constatée depuis longtemps.

Lorsqu'on la soumet à l'influence de la pile, il se dépose, sur le métal placé au pôle négatif, de l'argent métallique en couche continue et adhérente à ce métal, et il se dissout au pôle positif, où l'on a placé une bande d'argent, une quantité de métal à peu près équivalente à la quantité d'argent déposé.

On sait déjà qu'en mettant un sel d'argent en contact avec du prussiate jaunc et même avec du prussiate rouge, on obtient des dissolutions qui, sous l'influence de la pile, sont décomposées de la même manière.

Mais il était important de rechercher si, dans ces prussiates, comme dans le premier, ce n'était pas la dissolution du même sel dans l'eau qui produisait l'argenture, et si, dans les liquides composés avec les prussiates ferrugineux, le fer était un élément essentiel à la réussite de l'opération, comme l'ont pensé quelques chimistes, et notamment MM. Ruolz et Flandin.

N'était-il pas plus probable, selon les faits si bien démontrés par M. Gay-Lussac, que le fer s'y trouvait complétement dissimulé et sans aucune influence sur les résultats

Prenant les proportions indiquées généralement pour faire un bain,

| Prussiate jaune | 1500 |
|-------------------|------|
| Chlorure d'argent | |
| Eau | 9000 |

t faisant bouillir pendant une demi-heure, j'ai obtenu ne liqueur qui, après la filtration, avait une couleur aune claire, et avec laquelle on pouvait argenter.

Pour obtenir le sel qui était contenu, j'ai fait cristalliser liquide.

Plusieurs fois de suite les cristaux que j'ai obtenus n'éaient que du prussiate jaune parfaitement pur, et les eaux nères seules avaient la propriété d'argenter.

Le sel d'argent que j'obtenais ensuite était mêlé de cyanoferrure, et il était difficile de l'en purifier complétement pour reconnaître sa nature.

Je devais donc composer le bain dans des proportions lifférentes, pourvu toutefois que ces proportions n'ôtassent pas au liquide définitif la propriété d'argenter.

Voici celles qui m'ont amené au résultat que je cherchais :

| Prussiate | jaune | | | | | | | | | | 1 |
|-----------|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---|
| Cvanure | d'argent. | | | | | | | | | | 8 |

Après avoir fait dissoudre du prussiate jaune dans l'eau, 'ai ajouté le cyanure d'argent; ce dernier, sous l'influence e l'ébullition, a changé de couleur, et au bout d'un cernin temps a été remplacé par un précipité bleu sale; après ne heure d'ébullition, j'ai filtré la dissolution: elle était scolore et contenait un sel cristallisable. Examiner:

- 1°. Si le sel cristallisable ou les eaux mères avaient la propriété d'argenter;
 - 2°. S'il contenait du fer;
- 3°. Enfin quels étaient les éléments et dans quelle proportion ils étaient combinés : telles étaient les questions que me posait ce résultat et dont je devais demander la solution à l'expérience.

Et d'abord, en mettant la dissolution en contact avec les deux pôles d'une pile, au moyen d'une lame de cuivre et d'une lame d'argent, la lame de cuivre s'est immédiatement recouverte d'argent, et celle d'argent a perdu de son poids.

Une partie de la dissolution évaporée jusqu'à siccité, et calcinée dans un creuset de porcelaine jusqu'à destruction complète de cyanogène, puis reprise par de l'acide azotique, n'a pas été sensible aux réactions qui servent à reconnaître le fer dans les dissolutions. Le fer était complétement éliminé, et cependant ce bain, fait avec du prussiate jaune, argentait parfaitement bien.

L'analyse qualitative m'a donné, pour les éléments du sel,

Cyanogène; Potassium; Argent.

Restait donc à savoir dans quelle proportion ils étaient combinés et quelle formule on devait leur assigner.

Parmi les différentes méthodes d'analyses que j'ai essayées, voici celle qui m'a conduit à des résultats comparables.

J'ai pris un poids de sel desséché à 100 degrés. Je l'ai détruit par l'acide sulfurique et calciné fortement au rouge, jusqu'à ce que le creuset ne perdît plus de poids : j'avais alors un poids de deux sulfates.

Reprenant par l'acide nitrique, j'ai dosé l'acide sulfu-

rique contenu à l'état de sulfate de baryte, l'argent à l'état de chlorure. J'ai ainsi pu déterminer le sulfate d'argent et le sulfate de potasse par les deux formules suivantes:

A, poids du sulfate d'argent;

K, poids du sulfate de potasse;

poids de l'acide sulfurique trouvé;

M, poids des deux sulfates;

$$A = \frac{(M \times 0.45916) - S}{0.20211}$$

Je connaissais le poids d'argent et le poids de potassium contenus.

En brûlant la substance dans un tube en verre avec du chromate de plomb, et à la suite une colonne suffisamment longue de cuivre réduit, on a obtenu le carbone et l'azote, par suite le cyanogène.

Pour vérisser ce dernier résultat, j'ai dosé le cyanogène à l'état de cyanure d'argent, en ajoutant dans la dissolution du sel acidulé avec de l'acide azotique, du nitrate d'argent. Mais je ne conseille pas cette méthode; j'ai toujours obtenu des résultats trop forts, le cyanure d'argent étant difficile à dessécher.

Pour savoir si la méthode que j'employais était exacte, voici l'expérience que j'ai faite:

J'ai pris du sulfate de potasse, je l'ai calciné jusqu'à ce qu'il ne perdît plus de poids, soit 0,666; j'ai ajouté un bouton d'argent passé à la moufle avec du plomb pesant 0,207. En dissolvant dans l'acide sulfurique et calcinant les deux sels, j'ai obtenu:

 j'étais donc assuré des résultats de la méthode que j'ai employée.

Sur un poids de sel qui n'a pas excédé 0,700, j'ai obtenu dans deux expériences, sur 100 parties:

| | l. | II. | Moyenno. |
|-----------|-------|-------|----------|
| Argent | 54,69 | 53,98 | 54,33 |
| Potassium | 19,61 | 19,66 | 19,63 |

Par la combustion avec le chromate de plomb :

Et dosant à l'état de cyanure d'argent..... 27,40

Donc la composition du sel en centièmes est la suivante:

| | Trouvé. | Atomes. | Calculé. |
|-----------|---------|---------|----------|
| Argent | 54,33 | 1 | 54,27 |
| Potassium | 19,63 | 1 | 19,60 |
| Cyanogène | 26,65 | 2 | 26,13 |
| | 100,61 | | 100,00 |

La formule qu'il fallait attribuer au sel était donc

ou autrement,

et cette formule est d'autant plus certaine, que si l'on calcule pour les analyses précédentes le poids du cyanure double d'après le poids des sulfates trouvés, on a:

0,634:
$$x$$
:: 243:199 x = 0,519,
0,581: x :: 243:199 x = 0,476;
0,519 calculé au lieu de 0,520 employé,
0,476 id . 0,478 id .

démontrent bien évidemment que le sel a pour formule

Dès ce moment, il est évident que l'agent de l'argenture

ans le prussiate jaune est le cyanure double de potassium t d'argent; mais par quelle réaction s'est-il formé? c'est e que j'ai tâché d'étudier expérimentalement.

Quand on met un sel d'argent en contact avec du ferroyanure de potassium, il se fait un sel de potassium et du errocyanure d'argent. Ce dernier est très-instable; il se édouble facilement au contact de l'air en protocyanure de er et cyanure d'argent.

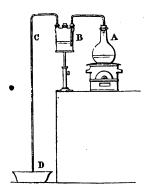
Ce cyanure d'argent agit lui-même comme sel d'argent, reforme du ferrocyanure d'argent et un sel de potassium, ni est là le cyanure simple de potassium.

Ce dernier, en contact avec le cyanure d'argent, forme sel double que nous avons retrouvé, qui seul est soluble, ındis que les autres éléments restent à l'état de précipité, u se précipitent par le refroidissement.

Le précipité bleu-verdatre était difficile à examiner, ar il y avait des bleus de Prusse très-complexes. Le dosage u fer et du cyanogène n'aurait rien indiqué : j'ai essayé l'effectuer la réaction à l'abri du contact de l'air.

Voici l'appareil que j'ai employé:

- 1, ballon contenant le prussiate jaune;
- 3, flacon contenant de l'eau et du Cy Ag;
- , tube de 80 centimètres de haut;
- , cuvette à mercure.



Après avoir chassé l'air du ballon A par l'ébullition, j'ai fait entrer le cyanure d'argent du flacon B par absorption, et j'ai pu continuer l'ébullition à l'abri de l'air. Le précipité qui s'est formé est resté gris pendant quatre heures qu'a duré l'opération. J'ai recueilli le précipité sur un filtre, et ce n'est qu'au contact de l'air et par des lavages à l'eau aérée qu'il a pris une teinte bleuâtre; traité par le chlore ou un acide, il est devenu complétement bleu: c'était donc du protocyanure de fer.

Ainsi les produits de la réaction sont : cyanure double de potassium et d'argent, protocyanure de fer.

MM. Glassford et Napier, dans leur Mémoire sur les cyanures doubles, publié dans le Philosophical Magazine, tome XXV, disent que: « La substitution du cyanure de » potassium à tout autre corps combiné avec l'argent est » bien démontrée par ce fait: si l'on ajoute du cyanure de » potassium à du ferrocyanure d'argent, il faut 4 équi- » valents du premier pour produire 2 équivalents de » cyanure de potassium et d'argent et 1 de ferrocyanure » de potassium. La solution étant évaporée, les deux sels » cristallisent distinctement et peuvent être aisément sépa- » rés à cause de leur état et de leur couleur. Dans quelques » expériences de cette sorte, nous avons pu retrouver, à » 1 pour 100 près, tout le ferrocyanure potassium originairement employé pour précipiter l'argent. »

D'après ce fait, dont j'ai vérifié l'exactitude, il est bien évident que s'il se forme du cyanure double de potassium et d'argent, le cyanure de potassium existe dans la liqueur. En effet, la solution est alcaline, quoique les éléments n'aient pas cette réaction étant isolés. Le cyanure double lui-même n'est pas alcalin; il faut donc que ce soit le cyanure de potassium dont la réaction est alcaline et qui se forme par la réaction du cyanure d'argent sur le cyanoferrure qui existe dans la liqueur.

Ainsi, en prenant pour point de départ les deux réactions

suivantes, indiquées dans tous les Traités de chimie :

$$2 \text{ Cy Ag} + \text{Cy}^3 \text{ Fe } \text{K}^2 = 2 \text{ Cy K} + \text{Cy}^3 \text{ Fe Ag}^2$$
,
 $\text{Cy}^3 \text{ Fe Ag}^2 = \text{Cy Fe} + 2 \text{ Cy Ag}$,

on a la réaction suivante, qui explique la formation du cyanure double et la précipitation du protocyanure de fer,

$$2 \text{ Cy Ag} + \text{ Cy}^3 \text{ Fe K}^2 = 2 \text{ Cy K Cy Ag} + \text{ Cy Fe}.$$

Si l'on avait employé un autre sel, le chlorure d'argent par exemple, on serait arrivé au même résultat; on aurait seulement eu du chlorure de potassium en dissolution,

Dans le numéro du 25 décembre 1845 des Comptes rendus de l'Académie des Sciences, M. de Ruolz regarde comme un fait chimique nouveau annoncé par lui que, contrairement aux lois générales de la précipitation des métaux les uns par les autres, le fer qui précipite, pour s'y substituer, l'or et l'argent de leurs dissolutions acides, est précipité et remplacé par eux dans ses dissolutions cyanurées. Les expériences et les analyses dont je viens de parler donnent tort à ce point de vue.

En effet, la réaction se passe comme tout le monde pouvait le prévoir. Le ferrocyanure d'argent, qui se précipite quand on ajoute un sel d'argent à du ferrocyanure de potassium, se décompose en protocyanure de fer et cyanure d'argent par l'ébullition, à cause de l'instabilité même du sel, fait constaté depuis longtemps, et le cyanure d'argent se combine alors avec le cyanure de potassium, que la formation du ferrocyanure d'argent avait rendu libre.

Pour ne laisser aucun doute sur la réaction indiquée plus haut, il fallait voir si la quantité de sel indiquée par la théorie était réellement celle que l'on trouvait dans la dissolution filtrée.

Or, d'après la formule

$$Cy^3 Fe K^2 + 2 Cy Ag = Cy Fe + 2 Cy K$$
, Cy Ag,

un gramme de prussiate jaune, contenant 615 milligrammes de cyanure de potassium, exige, pour sa transformation en cyanure double de potassium et d'argent, 1,267 de cyanure d'argent, et forme 1,882 de cyanure double.

En mettant donc en contact i gramme de cyanoserrure jaune avec un léger excès de cyanure d'argent, soit 1,452, et faisant bouillir pendant très-longtemps, jusqu'à ce que le précipité qui avait successivement passé par les couleurs bleu, vert, gris, jaune, jaune-orange, rouge et rouge-brique, sût arrivé à une teinte constante, j'ai obtenu les résultats suivants:

Un volume déterminé (50 centimètres cubes) de la dissolution filtrée, qui formait 300 centimètres cubes, a été évaporée; le sel desséché et pesé:

Première expérience.... 0,320 de sel sec.

Seconde expérience 0,311

Moyenne..... 0,315

Soit 0,315 \times 6 = 1,890.

La totalité de la dissolution contenait... 1,890
Tandis que la théorie indiquait..... 1,882
Différence en plus..... 0,008

Une autre expérience, faite en employant des quantités atomistiques, m'a donné les résultats suivants:

Pour { 1,181 de prussiate jaune, 1,452 de cyanure de potassium,

La dissolution filtrée contenait.... 2,205 de sel. La théorie indique..... 2,221

Différence. 0,016

troisième expérience, faite sur des quantités diffém'a donné:

Pour { 2gr,000 de prussiate jaune, 2gr,537 de cyanure d'argent,

dissolution qui contenait..... 3,690 de sel sec. héorie indiquait........... 3,764

Différence en moins... 0,074

ces résultats n'ont pu être obtenus qu'en faisant très-longtemps le prussiate jaune en contact avec ure d'argent.

sfet, en arrêtant l'expérience à certains moments rminant la quantité de sel obtenue après chaque on, je suis arrivé au résultat ci-dessous indiqué en ant 10 grammes de prussiate jaune, qui, d'après la , devaient produire 18,820 de cyanure double de um et d'argent.

| BULLITION. | TEMPS de l'ébullition | QUANTITÉ DE SEL SEC coutenu dans la dissolution filtrée. |
|------------|--------------------------|--|
| ère | 4 heures. | 14,080 |
| eme | 4 | 14,823 |
| ème | 6 | 15,823 |
| ème. | 6 | 16,984 |
| ième | 3 | 17,213 |
| 1e | 3 | 17,570 |
| me | 3 | 17,713 |
| me | · 3 | 18,339 |
| ème | 3 | 17,800 |
| ae | 3 | 17,678 |

prenant la plus forte quantité de sel obtenu, soit 9, qu'a donnée la huitième ébullition, comparée à 0, qu'indiquait la théorie, on voit que la quantité que la formule annonce se trouve formée par la réaction du cyanure d'argent sur le prussiate jaune, et le cyanure double de potassium et d'argent est le set d'argent formé, par suite le seul qui produise l'argen

Les études que j'avais faites sur le prussiate jaune, ai répétées sur le prussiate rouge.

Pour préparer le sel, j'ai employé les mêmes proport J'ai eu immédiatement un précipité bleu-verdatre, d couleur beaucoup plus intense que dans le cas précés

Par une ébullition prolongée, le précipité est de rouge-brique, et la dissolution s'est complétement à lorée.

Une partie de la dissolution filtrée, évaporée dar creuset, et calcinée de manière à détruire le cyanoş puis reprise par l'acide nitrique, n'a pas donné de p pité par les réactifs qui serveut à déceler la présent fer. Le fer était donc encore complétement éliminé, e pendant cette dissolution jouissait de sa propriété dis tive, c'est-à-dire de déposer une couche d'argent cont et adhérente sous l'influence de la pile.

En suivant la méthode d'analyse dont j'ai parlé haut, voici les résultats auxquels je suis arrivé :

| | lre exp. | Ile exp. | Moyenne. |
|-----------|----------|----------|----------|
| Argent | 54,09 | 53,87 | 53,98 |
| Potassium | 19.99 | 19,38 | 19,68 |

En brûlant le sel avec le chromate de plomb, j'ai tr sur 0,400:

| | | | Moyenne. |
|-----------|-------|-------|----------|
| Carbone | 0,050 | 0,048 | * |
| Azote | 0,058 | 0,055 | * |
| Cyanogène | 0,108 | 0,103 | 0,105 |

Et pour 100 parties, Cyanogène... 26,68 en dosant à l'état de cyanure d'argent :

Cyanogène...... 26,53

t pour 100 parties:

| • | Trouvé. | Atomes. | Calculé. |
|-----------|---------|---------|----------|
| Argent | 53,98 | 1 | 54,27 |
| Potassium | 19,68 | 1 | 19,60 |
| Cyanogène | 26,68 | 2 | 26,13 |
| | 100,34 | | 100,00 |

En calculant le poids du cyanure double d'après le poids le sulfates trouvés dans deux expériences, on a :

0,533:
$$x$$
:: 243:199 x = 0,438
0,478: x :: 243:295 x = 0,391
0,438 calculé au lieu de 440 employé,
0,391 id . 388 id .

démontrent bien évidemment que la formule qu'il faut attribuer à ce sel est encore Cy K, Cy Ag comme pour le précédent.

Donc, dans le prussiate rouge comme dans le prussiate jaune et dans le prussiate blanc, le sel qui effectue l'argenture est bien le cyanure double de potassium et d'argent.

·Voyons maintenant si la réaction qui le produit est de nême nature.

En se servant de l'appareil précédent pour empêcher l'air l'intervenir dans la réaction, il ne se produit pas de précipité bleu, mais un précipité brun, qui devient de plus en plus foncé, et, quand la réaction est terminée, est rougeprique.

Il se dégage un gaz absorbable par la potasse, qui, traité par du sulfate de fer et un acide, donne du bleu de Prusse.

C'est de l'acide cyanhydrique.

Quand l'ébullition a duré longtemps, le précipité est complétement soluble dans l'acide chlorhydrique, qu'il colore en jaune. En ajoutant de l'ammoniaque, on a un précipité rouille de peroxyde de fer.

Si l'on recueille le précipité au milieu de l'opération, et

qu'on le traite de la même manière, on a un résidu bleuverdâtre. La liqueur filtrée, traitée par l'ammoniaque, donne encore du peroxyde de fer.

On voit que, sous l'influence d'une ébullition prolongée, le sel précipité en brun se convertit en peroxyde de fer en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Je n'ai pu déterminer par l'analyse les sels intermédiaires de la réaction, mais d'après les produits ultimes, c'est-à-dire la production du cyanure double de potassium et d'argent, et du peroxyde de fer, et le dégagement de l'acide cyanhydrique qui peut s'expliquer par la réaction suivante:

Un équivalent de sesquicyanure de fer en présence de 3 équivalents d'eau, sous l'influence d'une ébullition prolongée, donne 1 équivalent de peroxyde de fer et 3 d'acide cyanhydrique.

Je pense que la réaction serait de même nature que celle établie pour le prussiate jaune; seulement, au lieu de se former du protocyanure de fer, comme dans le premier cas, il se ferait du sesquicyanure.

Ainsi donc, comme pour le prussiate jaune, lorsque l'on met en contact un sel d'argent avec le cyanoferride de potassium, il se forme du cyanoferride d'argent et un sel de potassium.

Le cyanoferride se dédouble en sesquicyanure de fer et en cyanure d'argent.

Ce dernier agit comme sel d'argent, met en liberté 3 équivalents de cyanure de potassium, qui se combinent à 3 équivalents de cyanure d'argent pour former le cyanure double de potassium et d'argent.

On voit donc que, si l'on a employé le cyanure d'argent, la réaction peut s'exprimer par l'équation suivante:

3 Cy Ag + Cy³ K³ Cy⁵ Fe² = Cy⁵ Fe² + 3 Cy K Cy Ag; ce qui explique la formation du cyanure double et du sesquicyanure de fer. Si l'on avait employé un autre sel que le cyanure d'argent, on aurait:

$$3 \text{ Cl Ag} + 2 \text{ Cy}^5 \text{ Fe}^2 \text{ K}^3 = 3 \text{ Cl K} + \text{ Cy}^3 \text{ Ag}^3 \text{ Cy}^3 \text{ Fe}^2 + \text{ Cy}^3 \text{ K}^3 \text{ Cy}^3 \text{ Fe}^2 = 3 \text{ Cl K} + 2 \text{ Cy}^3 \text{ Fe}^2 + 3 \text{ Cy K} \text{ Cy Ag}.$$

On voit donc encore que l'argent ne précipite pas, à proprement parler, le fer de ses combinaisons cyanurées, mais, par suite de la réaction générale des sels métalliques sur les cyanoferrides et de la réaction du cyanure de potassium sur le cyanoferride d'argent, constatées par MM. Glassford et Napier, le cyanure d'argent se combine avec le cyanure de Potassium, qu'il avait mis en liberté.

De même que pour le prussiate jaune, j'ai voulu voir si la quantité de sel indiquée par la théorie était réellement celle qui se trouvait dans la dissolution filtrée.

D'après la formule donnée,

$$Cy^{6} Fe^{2} K^{3} + 3 Cy Ag = Cy^{3} Fe^{2} + 3 Cy K Cy Ag$$

I gramme de prussiate rouge contenant 592 milligrammes de cyanure de potassium exige 1gr,221 de cyanure d'argent pour former 1gr,813 de cyanure double de potassium et d'argent. Prenant 1 gramme de prussiate rouge et 1gr,221 de cyanure d'argent, au bout d'une longue ébullition, la dissolution qui filtrait contenait........ 1,760

Une autre expérience m'a donné, en faisant bouillir plus longtemps, pour la quantité de sel dis-

Ce qui me permettait de penser que pour le prussiate rouge, la quantité de sel trouvé en dissolution était celle qu'indiquait la théorie.

J'ai, de plus, essayé d'analyser le précipité fourni par la Première expérience.

J'ai pris 200 milligrammes de précipité sec; il était soluble dans l'acide nitrique. Un léger précipité gris et quelques petits grains bleus sont restés sur le filtre; à l'air, ils sont devenus verdâtres.

Recueilli sur un filtre taré, lavé et séché, ce précipité pesait 22 milligrammes.

La partie soluble dans l'acide azotique ne contenait pas d'argent.

En ajoutant de l'ammoniaque, il se précipita du peroxyde de fer, qui, recueilli sur un filtre taré, lavé et séché, pesait 176 milligrammes.

Le précipité total recueilli, après avoir filtré la dissolution du sel double, pesait 316 milligrammes.

D'après l'analyse précédente, la composition du précipité, pesant 316 milligrammes, est donc :

| Peroxyde de fer | 0,278 |
|---------------------------------------|-------|
| Précipité vert (cyanure magnétique?). | 0,034 |
| | 0,312 |

En comparant les poids des sels trouvés avec ceux employés dans la première expérience, on a :

| Poids du sel soluble (3 Cy K, Cy Ag) Poids du précipité (Fe ² Cy ³) | 1,760 0,390 |
|--|----------------|
| | 2,150 |
| Poids de prussiate rouge employé (Cy ⁶ Fe ² K ³). Poids de cyanure d'argent employé (3 CyAg). | 1,000 1,152 |
| | 2,152 |
| Différence en excès | 0,002 |

i indiquerait, sans parler des transformations interires qu'il a subies, que le sesquicyanure de fer se transformé, par l'ébullition et au contact de l'eau, oxyde de fer.

r consirmer ces résultats, j'ai fait le sel double avec nure simple de potassium dans les mêmes conditions, dire en faisant bouillir du cyanure de potassium lu cyanure d'argent.

erai remarquer ici que lorsqu'on fait bouillir du cyal'argent en présence de l'eau, il s'en dissout une quantité qui se précipite en flocons par le refroidist; par conséquent, le cyanure d'argent est légèresoluble à chaud.

procédé que j'ai employé pour le préparer est le

s une dissolution étendue de nitrate d'argent, on fait un courant d'acide cyanhydrique, jusqu'à ce que la r ne précipite plus. Je me suis arrêté à ce procédé, e but d'obtenir un sel complétement privé de cyale potassium, ce qui était très-important pour les its que j'avais en vue.

ci l'analyse du sel obtenu par le cyanure de potaset le cyanure d'argent :

| • | Trouvé. | Atomes. | Calculé. |
|-----------|---------|---------|----------|
| Argent | 53,90 | 1 | 54,27 |
| Potassium | 19,69 | 1 | 19,60 |
| Cyanure | 26,48 | 2 | 26,13 |
| • | 100,07 | | 100,00 |

l'était pas douteux que le mode de décomposition de s, sous l'influence de la pile, ne dût être le même; lant j'ai voulu le vérifier par expérience: pour qu'il tât pas l'ombre d'une objection contre les faits conans ce Mémoire, j'ai pris 10 grammes de chacun dissous dans un demi-litre d'eau; je les ai soumis à l'influence de la pile, en y mettant de petites cuille café et des anodes d'argent.

Voici les résultats :

Une petite cuiller, plongée dans le bain pendar même temps, a pris dans le bain obtenu:

| I. | Par le prussiate blanc | 0,132 |
|------|------------------------|-------|
| II. | Par le prussiate jaune | 0,125 |
| III. | Par le prussiate rouge | 0,120 |

Les différences d'argent déposé proviennent sans d de la difficulté qu'il y avait à mettre en contact ch dissolution avec une pile dont l'action fût parfaites identique.

Le liquide étant très-peu conducteur de l'électrie l'opération a marché lentement.

Résumé.

En résumé, quel que soit le prussiate que l'on emp cyanure simple alcalin, cyanoferrure, cyanoferride de tassium, pour en faire un bain propre à l'argenture ajoutant à l'un de ces sels du cyanure d'argent ou tout a sel d'argent, on obtient une dissolution d'un seul et m sel: le cyanure double de potassium et d'argent,

Cy K, Cy Ag.

Cette dissolution, dans les trois cas, effectue bien genture.

Dans les trois cas, l'agent de l'argenture est le mêi jouit des mêmes propriétés, quoique les matières qui servi à le produire aient des propriétés dissérentes.

• -

V

.1

.

11100 1

.

.

'ATIONS SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MICAS ET - SUR LEUR FORME CRISTALLINE;

PAR M. H. DE SENARMONT.

es à l'Académie des Sciences, dans la séance du 22 décembre 1851.

publié dans ce Recueil des recherches sur les prooptiques des corps qui affectent la même forme cris-(1); et j'ai fait voir que des sels isomorphes chimint et géométriquement, peuvent avoir des propriétés s fort différentes. Leurs axes optiques, par exemouvriront quelquefois autour d'une bissectrice commais dans deux plans diamétraux rectangulaires de ne forme prismatique.

montré, de plus, que ces sels, unis par cristallisarapports divers, modifiaient leurs propriétés optipposées par une sorte de concession réciproque, et ent former des cristaux mixtes où l'écartement angusaxes, continuellement variable avec les proportions ange, s'annulait quelquefois, ou venait se placer tans l'un, tantôt dans l'autre des plans diamétraux de le enveloppe géométrique; selon que les sels étaient i quantités optiquement équivalentes, selon que l'un tre se trouvait dominer dans leur alliage cristallisé. expériences n'étaient d'ailleurs qu'une démonstranthétique des causes qui peuvent produire l'inconextrême de propriétés optiques qui caractérise es familles de minéraux. Je citais comme exemple azes, et surtout les micas, où l'écartement des axes epuis o jusqu'à plus de 70 degrés; et, comme cette larité exceptionnelle rend ce dernier groupe tout à

vales de Chimie et de Physique, 3º série, tome XXXIII, page 391.

fait comparable à la série des sels mixtes que j'avais préparés, j'ai avancé qu'on rencontrerait nécessairement des variétés de mica où les axes optiques seraient ouverts dans deux plans diamétraux rectangulaires. S'il est vrai, en effet, que le rapprochement complet des axes optiques résulte de l'union de deux ou de plusieurs combinaisons isomorphes, dont les propriétés optiques opposées s'annuleraient ainsi par leur mélange, ces combinaisons elles-mêmes doivent très-probablement se retrouver dans la nature.

Il était donc utile de compléter mes premières recherches en vérifiant, par expérience, cette conséquence de la synthèse. Les faits ont pleinement confirmé mes prévisions; mais, avant d'exposer les observations elles-mêmes avec quelques détails, il est nécessaire de rappeler les données cristallographiques qui m'ont servi de point de départ.

La forme des micas est assez mal connue, et quelques minéralogistes ont cru devoir les répartir entre plusieurs familles minérales différentes. Ainsi l'on a d'abord distingué, par un caractère optique qu'on regardait comme essentiel, les micas à un axe des micas à deux axes. Le microscope polarisant d'Amici a montré ensuite que les axes optiques, quelquesois à peu près confondus, ne sont pourtant presque jamais réunis en un seul; et, comme on remarque d'ailleurs une diminution progressive et continue de leur inclinaison mutuelle dans une suite non interrompue de variétés minéralogiques très-semblables entre elles, il y a tout lieu de regarder comme plus apparents que réels les caractères optiques qui ont fait supposer l'existence d'un seul axe. Il est donc naturel de penser que toutes les variétés de mica, réunies déjà par tant d'autres affinités naturelles, appartiennent aussi au même système cristallin.

Presque tous les cristaux de mica sont évidemment réductibles à un prisme rhomboïdal d'environ 120 degrés; mais, comme ces cristaux sont mal conformés, que leurs angles ne sont presque jamais mesurables, il peut rester de l'incertitude sur la nature de ce prisme. D'après Hauy, il serait droit; il serait oblique d'après Phillips. Ce minéralogiste a, d'ailleurs, déterminé un petit nombre d'angles, et M. Marignac paraît le seul qui, depuis cette époque, ait pris quelques mesures; encore, s'accordent-elles incomplétement avec celles de Phillips.

La plupart des cristallographes ont suivi l'opinion de Phillips, mais sans rien ajouter aux preuves expérimentales dont il a cherché à l'appuyer. Les angles adoptés par Lévy et rapportés, d'après ses manuscrits, dans le Traité de Minéralogie de M. Dufrénoy, ne sont évidemment qu'un résultat du calcul établi sur les mesures mêmes de Phillips; or Lévy altère notablement les angles qui définissent la position des faces secondaires, et en omet arbitrairement d'autres peu compatibles avec les données fondamentales qu'il a choisies.

:Ces mesures, trop peu nombreuses et assez discordantes, ne paraissent cependant pas de nature à décider si la forme prismatique est oblique ou droite. Plusieurs angles donnés par M. Marignac ne sont qu'approximatifs, et ne sauraient, par conséquent, servir d'épreuve, et ceux qu'a déterminés Phillips conviennent peut-être aussi bien au prisme droit qu'au prisme oblique (1).

⁽¹⁾ Les angles calculés par Lévy, dans l'hypothèse d'un prisme oblique, différent notablement des angles observés, comme le prouve le tableau suivant : Angles observés.

| | | | - | - |
|---|-----------|----|---------|----------|
| M | : M | = | 1200 0' | " |
| P | : M | = | 98.40 | " |
| P | $: f_{i}$ | == | 135.16 | " |
| P | : g, | = | 107 5 | 105° 56′ |
| | | = | 114.30 | 113.19 |

Angles calculés.

Il no renferme pas d'ailleurs les trois faces g_1 , e_2 , e_4 de Phillips, incompatibles avec les données fondamentales.

En supposant, au contraire, que les faces M, f_1 , f_2 , g_1 , g_2 , e_1 , e_2 , e_4 de Phillips se répètent symétriquement sur les bases inférieures et supérieures P

Or ce prisme droit se présente naturellement dans queques variétés de mica. M. Dufrénoy en décrit plusieurs dans son *Traité de Minéralogie*. M. Dana en a trouvé d'autres en Amérique, et en a fait une famille sous le nom de phlogopite. Enfin, à défaut de mesures d'angles assez précises, je pense qu'on peut démontrer, par l'examen optique des micas, que la forme droite est en réalité la seule qui convienne à toute cette famille minérale.

Si les micas cristallisaient en prisme oblique symétrique clivable parallèlement à sa base, rien n'obligerait les axes optiques différemment colorés d'avoir une bissectrice unique, ni surtout cette bissectrice d'être normale au clivage. Une disposition aussi particulière serait, au contraire, purement fortuite, et il serait tout à fait extraordinaire qu'une propriété complétement accidentelle persistat dans un grand nombre de variétés, d'ailleurs optiquement dissemblables. Ce caractère exceptionnel, qui a, au contraire, une raison d'être nécessaire dans la forme droite, et devient une conséquence forcée de la symétrie cristalline, est aujourd'hui constaté par une infinité d'observations. Une pareille circonstance serait donc déjà à elle seule une induction très-forte; mais les macles et les hémitropies du mica vont nous fournir des preuves tout à fait concluantes.

On rencontre assez fréquemment des cristaux de mica

```
d'un prisme rhomboïdal droit, on trouve:
```

```
1200 0
              135.16
P:f_1
                              132027
              121.45
                              121.22
                              106.57
              107. 5
               98.40
P : g,
               96.58
                               96.57
              114.30
                              114.19
                              91.18
               94.30
P : e.
               92.55
                               92 53
```

les notations symboliques des faces étant

$$f_1 = b^{\frac{1}{4}}; \ f_2 = b^{\frac{1}{4}}; \ g_1 = b^{\frac{1}{2}}; \ M = b^2; \ g_2 = b^{\frac{1}{2}}; \ c_1 = c^{\frac{1}{4}}; \ c_2 = c^{\frac{1}{4}}; \ c_3 = c^{\frac{1}{4}}$$

maclés, où le clivage n'est cependant pas sensiblement interrompu; quelquefois même la continuité apparente du milieu
cristallin est si parfaite, que la lumière polarisée peut seule
distinguer les individus juxtaposés. Les plans de leurs
ares optiques se croisent sous des angles déterminés qui
dépendent du mode particulier de groupement; mais ce
croisement prouve, dans tous les cas, que les cristaux associés ne sont pas dans une orientation parallèle: or des
prismes obliques ne pourraient s'accoler ainsi par leurs
pans latéraux, sans que leurs bases fissent un angle rentrant. Ici, rien de semblable, le clivage est continu, et la
réflexion spéculaire n'éprouve aucune interruption dans
toute l'étendue de leur base commune.

Ce phénomène, facile à constater, est donc tout à fait incompatible avec la forme oblique; il s'accorde parfaitement, au contraire, avec la forme droite; et, de plus, nous allons bientôt reconnaître dans ces groupes de cristaux les macles habituelles aux prismes droits de 120, dont l'arragonite, le plomb carbonaté, etc., nous montrent des exemples bien connus.

Les macles de ce genre ne sont pas très-rares dans les grandes lames de mica blond limpide, que le commerce fournit à la tabletterie et à la fabrication des éventails. J'en ai trouvé unc, entre autres, épaisse de 5 millimètres, d'une transparence parfaite, avec un bord rectiligne de 25 centimètres de longueur, portant un biseau incliné de 106 à 107 degrés sur le clivage. Au milieu de cette arête rectiligne, on distingue, dans le champ transparent, une trace elle-même parfaitement droite, de 11 centimètres de long, et qui lui est perpendiculaire; cette trace n'est autre chose que la suture de deux cristaux qui se partagent la lame tout entière, avec une jonction si intime, que le clivage et la réflexion spéculaire ne sont pas interrompus. Le plan des axes optiques est incliné dans chaque cristal de 30 degrés, à droite et à gauche de la suture. Cette disposition convien-

drait donc également à un groupement par la face latérale M, en supposant le plan des axes optiques dirigé suivant la grande diagonale de la base rhombe, le bord rectiligne biseauté étant parallèle à la modification g^2 ; ou bien au groupement par cette face g^2 , en supposant le plan des axes optiques dirigé suivant la petite diagonale de la base rhombe, le bord rectiligne étant parallèle à la face latérale M.

Ces modes de groupements sont, l'un et l'autre, habituels aux prismes d'environ 120 degrés. Aucun caractère ne permet, d'ailleurs, de reconnaître ici lequel des deux appartient réellement à ce cristal complexe; mais si l'on veut préciser les divers modes de groupement des micas, il est évident qu'il ne faut pas les étudier dans ces lames informes. D'autres cristaux, dont le contour est parfaitement défini, se rencontrent dans les collections; et quoiqu'ils paraissent homogènes à la vue simple, que leurs clivages, leurs bords et leur cristallisation montrent, en apparence, une continuité parfaite, ils sont quelquesois maclés, et cette disposition devient manifeste quand on les étudie à la lumière polarisée. Il est très-facile alors de dessiner exactement à la chambre claire leur marqueterie intérieure et même de prendre des mesures au rapporteur sur ce calque suffisamment grossi par le microscope.

J'en donnerai ici quelques exemples.

La fig. 1, Pl. II, représente, avec un grossissement de 4 fois en surface, l'image exacte d'un cristal de mica, d'origine inconnue, provenant de la collection de M. Brochant de Villiers: on y reconnaît l'hémitropie, si commune, des prismes de 120 degrés autour de leurs faces latérales; et cet angle doit avoir ici, à très-peu près, cette valeur, car la cristallisation est continue et régulière, et à peine si quelques plages étroites (indiquées par des hachures) agissent un peu irrégulièrement sur la lumière polarisée.

Les plans des axes optiques, parallèles aux grandes dia-

gonales des rhombes, se croisent sous l'angle de 60 degrés.

Les fig. 2, 3, 4 représentent, avec le même grossissement, l'image de plusieurs cristaux provenant de Saxe. On y reconnaît un groupement différent de l'hémitropie, puisque les faces juxtaposées ne sont pas homologues; cet agencement ne pouvant d'ailleurs convenir encore qu'à des prismes de 60 et de 120 degrés.

La forme et la position des deux individus accolés est encore facile à préciser; les axes optiques, dont le plan est ici parallèle à la petite diagonale des rhombes et, par conséquent, à la face g_1 , sont parallèles, dans l'un des cristaux, à un côté de son contour hexagonal, et dans l'autre, à la diagonale qui partage par moitié un de ses angles de 120 degrés.

Ce contour hexagonal est, d'ailleurs, défini très-nettement, et par les bords naturels, et par des lignes intérieures parsaitement droites qui se détachent, par leur couleur blonde, sur le fond général de nuance grise. Ces lignes reproduisent, avec les deux espèces de côtés de l'hexagone, les saces g1, et il est facile de mesurer sur l'image amplissée les angles qui conviennent à ces modifications secondaires. Il est remarquable de voir ces droites se prolonger sans discontinuité sensible dans les deux individus juxtaposés. Nouvelle preuve que leurs angles sont presque rigoureusement égaux à 60 et à 120 degrés.

Les plans des axes optiques se croisent encore ici sous l'angle de 60 degrés.

Des cristaux de mica, associés à de l'orthose, de provenance inconnue, conservés dans la collection de M. de Bournon, présentent un exemple encore plus remarquable de groupement; ce sont des lames hexagonales parfaitement transparentes, de 2 centimètres de diamètre moyen. Les fig. 5, 6 et 7 sont le calque exact, pris à la chambre claire, de ces lames éclairées à la lumière polarisée et grossies de quatre fois en surface. La lame représentée fig. 5 est enlevée de l'extrémité de l'un des cristaux; elle montre d'abord une région centrale blanche, environnée d'une région périphérique grise; le plan des axes optiques est partout dirigé de la même manière, parallèlement à la grande diagonale de la base rhombe. Mais l'inclinaison de ces axes est de 70 à 71 degrés dans la région blanche, de 57 degrés dans la région grise; aussi la lumière polarisée parallèle développe le bleu-violacé dans cette région blanche, le jaune virant au brun dans la région grise.

ï

F - 2

I

31

ĸ

Vers l'une des extrémités de la lame, une plage, grise comme la région périphérique, mais de nuance moins foncée (plus foncée sur la figure), a le plan de ses axes dirigé d'une autre manière, et il est facile de reconnaître que le groupement des deux cristaux accolés se fait encore ici comme dans le mica de Saxe. Dans ce cristal maclé, les axes optiques ont une inclinaison intermédiaire d'environ 63 degrés; toutefois cet écartement n'est pas mesurable avec une entière exactitude.

La lame représentée fig. 6 a été enlevée de l'autre extrémité du même cristal; le périmètre de sa région blanche n'a plus la même forme, la macle n'occupe pas non plus la même étendue dans le champ de la lame; enfin la fig. 7 représente une lame plus épaisse, enlevée dans la partie intermédiaire. Le périmètre de la région blanche est mal terminé, à cause de la coexistence évidente d'un grand nombre de périmètres de formes diverses propres à chacun des feuillets superposés. Une partie seulement du cristal maclé est commune aux trois lames; mais ici certaines plages (pointillées sur la figure) ont un caractère optique tout particulier; elles ne cessent jamais de développer des couleurs dans la lumière polarisée, quelle que soit d'ailleurs l'orientation de la lame cristallisée. Il est évident que dans ces plages il y a superposition de lames appartenant à des cristaux orientés, les uns comme le petit, les autres comme le grand cristal, de façon que [uand les unes ont leurs sections principales dans le plan de polarisation, les sections principales des autres font avec ce plan des angles de 60 degrés.

Cet exemple prouve donc, non-seulement que les micas peuvent se grouper latéralement sans que leurs clivages cessent d'être parallèles, mais que des feuillets superposés peuvent même appartenir à des cristaux dont l'orientation diffère de 60 degrés. Un pareil mode de groupement, qui ne trouble ni la régularité de la cristallisation, ni la transparence, semble indiquer que l'arrangement moléculaire de ces prismes rhomboïdaux dissère très-peu de celui qui conviendrait au prisme hexagonal régulier.

Les exemples et la discussion qui précèdent démontrent donc surabondamment que les micas sont généralement réductibles à un prisme rhomboïdal droit d'environ 120 degrés, et, pour revenir à la question qui nous occupe, il ne s'agit plus que de reconnaître si le plan des axes optiques sera dirigé tantôt dans l'un, tantôt dans l'autre des plans diamétraux de cette forme primitive.

L'observation est facile avec le microscope polarisant l'Amici, puisqu'on aperçoit à la fois les deux systèmes d'anneaux ovoïdes, et la barre noire qui les traverse quand le plan des axes optiques est parallèle ou normal au plan de polarisation primitive. On reconnaît donc aisément l'orientation de cette barre dans le contour polygonal de la lame de mica.

Ce contour est généralement composé des quatre côtés du rhombe primitif; habituellement les deux angles aigus sont tronqués plus ou moins profondément par des bords tangents aux arêtes aigues, et il se change en hexagone symétrique.

La barre noire est donc parallèle ou normale à l'un des côtés de l'hexagone, selon qu'elle est parallèle à la petite ou à la grande diagonale.

Dans quelques cristaux informes de mica, des lignes colo-

rées fort droites et parfaitement nettes dessinent à l'intérieur de la lame le périmètre hexagonal, et suppléent au contour naturel; mais il en est d'autres, au contraire, où certaines particularités de structure jettent un peu d'incertitude sur la détermination de la forme primitive.

Les cristaux de mica présentent en effet, quelquesois, outre leur structure lamelleuse si caractéristique, des traces de clivages plus ou moins difficiles normalement au plan de leur clivage principal. Ordinairement ces clivages sont parallèles aux côtés du rhombe primitif, plus rarement parallèles aux bords qui tronquent ses angles aigus. Enfin quelques cristaux montrent, ou des froncements rectilignes et parallèles, ou des clivages assez marqués, ou même des fissures très-prononcées parallèlement aux faces g² qui remplaceraient par couples les arêtes aiguës. Or, l'angle du rhombe étant voisin de 120 degrés, ces stries ou ces clivages parallèles à g² sont, à très-peu près, normaux aux côtés de ce rhombe, et découpent par conséquent, dans son plan, un rhombe dérivé, presque égal par ses angles au rhombe primitif, mais dont la grande et la petite diagonale sont respectivement dirigées suivant la petite et la grande diagonale de ce dernier.

Il importe donc, si l'on veut connaître la véritable situation des axes optiques, de ne pas confondre ces deux rhombes d'orientation inverse; et toute méprise est impossible lorsque le cristal se transforme en hexagone presque régulier par des faces tangentes aux arêtes aiguës du primitif. Ces faces seraient, en esset, tangentes aux arêtes obtuses du dérivé; deux des angles du polygone seraient égaux à 60 degrés, et les quatre autres à 150 degrés.

Mes observations portent sur un grand nombre de micas. Une partie provient de la collection de l'École des Mines, ou de l'ancienne collection de M. de Bournon; j'en dois aussi beaucoup à la bienveillance de M. Biot. Je n'ai pas toujours connu leur gisement originel d'une manière cer-

taine, mais cette donnée avait peu d'intérêt dans la question que je m'étais proposée; j'attachais, au contraire, une grande importance à la régularité de leur forme cristalline. Comme l'écartement variable des axes optiques pouvait avoir quelque rapport avec l'orientation de leur plan, l'ai déterminé leur inclinaison apparente, au moins approximativement. Cette inclinaison caractérise d'ailleurs assez complétement les micas d'origine inconnue, pour qu'on ne soit pas exposé à opérer deux fois sur le même échantillon.

Micas dont les axes optiques sont situés dans le plan diamétral qui passe par la grande diagonale de la base rhombe.

1. Mica d'Odontchelon (Daourie). — Grands octaèdres de 40 millimètres de longueur engagés dans une gangue de diopside et de dolomie. Les lames rhombes parallèles à la base ont 45 millimètres de côté et sont tronquées sur leurs ingles aigus par de petits côtés parallèles à g¹. Elles ne préentent aucune strie. La cristallisation et la transparence sont parfaites. Leur couleur est d'un brun mordoré.

Inclinaison apparente des axes optiques, 1 ou 2 degrés.

2. Mica d'origine inconnue, provenant de la collection de M. de Bournon. — Hexagones de 10 millimètres de côté; cristallisation et forme régulières; transparents, d'un brun tirant sur le verdâtre, très-clair.

Inclinaison apparente, 1 à 2 degrés.

3. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Hexagones de 6 millimètres de diamètre moyen; forme et transparence parfaites; brun-clair.

Inclinaison apparente, 1 à 2 degrés.

4. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Hexagones de 2 millimètres de côté; forme, cristallisation et transparence parfaites, d'un rose de cuivre clair.

Inclinaison apparente, 3 à 4 degrés.

5. Mica de Ceylan. — Hexagones de 8 millimètres de

côté; forme, cristallisation et transparence parfaites, d'un vert très-clair, presque incolores.

Inclinaison apparente, 3 à 4 degrés.

6. Mica de Philadelphie. — Grandes lames informes; des lignes intérieures bien nettes dessinent le contour hexagonal; deux groupes de froncements parallèles sont perpendiculaires à deux côtés de cet hexagone. La cristallisation est régulière dans tout le reste de la lame. Sa transparence est parfaite, sa couleur vert-olive très-clair.

Inclinaison apparente des axes optiques, 57 à 58 degrés.

7. Mica de Sibérie, dans du quartz blanc. — Longs octaèdres b¹, tronqués par la face g¹. Les lames rhombes parallèles à la base ont 10 millimètres de côté et sont tronquées sur l'angle aigu. Éclat argentin, transparence imparfaite; des lignes intérieures dessinent le contour du rhombe.

Inclinaison apparente, 57 à 58 degrés.

8. Mica de Zillerthal, sur une roche albitique. — Lames hexagones de 5 millimètres de largeur, d'un éclat argentin, transparence très-imparfaite; couleur d'un gris verdâtre; stries normales aux côtés de l'hexagone.

Angle apparent, 58 à 59 degrés.

9. Mica d'Arendal, sur une roche feldspathique. — Prismes hexagones allongés, lames hexagonales de 3 millimètres de diamètre, sans stries; cristallisation et transparence parfaites; couleur blonde.

Inclinaison apparente, 58 à 50 degrés.

10. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Losanges réguliers, tronqués sur leurs angles aigus, sans stries, transparents; couleur grise.

Inclinaison apparente, 58 à 59 degrés.

11. Mica d'origine inconnue. — Cristaux hexaèdres épais. Le clivage est très-net, mais les lames détachées, d'ailleurs transparentes et parfaitement planes, présentent deux régions distinctes: l'une incolore vers sa partie centrale,

l'autre d'un brun grisâtre clair vers la périphérie. La limite commune est tout à fait irrégulière et change de forme aux deux extrémités du même cristal.

Le plan des axes optiques est dirigé de la même manière dans les régions blanche et brune; mais ces axes sont inclinés d'environ 67 degrés dans la première, de 58 ou degrés dans la seconde.

Les fig. 9 et 10 représentent deux lames détachées aux extrémités opposées du même cristal, dessinées à la chambre claire.

12. Mica d'origine inconnue, en très-grandes lames.— Deux côtés du rhombe inclinés de 60 degrés, un troisième côté très-petit, parallèle à la face g^1 ; quelques fissures parallèles à g^2 ; cristallisation d'ailleurs très-régulière, trans-parence parfaite, couleur d'un brun clair.

Inclinaison apparente, 58 à 59 degrés.

13. Mica de Couzérans?—Rhombe complet de 15 millimètres de côté; éclat argentin, couleur d'un gris verdâtre; surface de clivage régulièrement concave.

Inclinaison apparente, 60 degrés.

14. Mica du Saint-Gothard, sur un gneiss très-quartzeux. — Lames hexagonales, éclat argentin; couleur d'un gris clair; stries multipliées, normales aux côtés de l'hexagone.

Inclinaison apparente, 60 degrés.

15. Mica d'origine inconnue, provenant de la collection de M. Brochant de Villiers. — Hexagone régulier de 7 millimètres de côté, composé de trois prismes de 120 degrés hémitropes autour de leurs faces verticales; transparence parfaite; cristallisation régulière, sauf dans quelques parties étroites; couleur gris-verdâtre très-claire.

L'inclinaison apparente des axes optiques est égale dans les trois individus accolés, et d'environ 60 degrés.

La fig. 1 représente l'image exacte de ce cristal éclairé à la lumière polarisée et dessiné à la chambre claire.

16. Mica de Miask. — Très-grande lame irrégulière où des lignes intérieures dessinent très-nettement des contours hexagonaux, sans aucune strie; cristallisation et transparence parfaite, couleur d'un vert olive très-clair.

Angle apparent, 62 à 63 degrés.

17. Mica d'origine inconnue. — Grande lame hexagonale de 3 centimètres de côté, sans stries; cristallisation et transparence parsaites; couleur blonde.

1

39

1

Angle apparent, 63 degrés.

18. Mica d'Ecatherinbourg? provenant de la collection de M. de Drée. — Grands prismes rhombes tronqués par la face g¹; lames de 30 millimètres au moins de diamètre, sans stries; cristallisation et transparence parfaites, sauf quelques parties souillées d'oxyde de fer; couleur d'un blanc rosé très-clair.

Angle apparent, 63 à 64 degrés.

19. Mica d'origine inconnue (peut-être de Sibérie). — Grandes lames, deux côtés du rhombe inclinés de 120 degrés. La cristallisation est presque partout régulière; couleur vert-olive clair.

Inclinaison apparente, 65 à 66 degrés.

20. Mica d'origine inconnue. — Lames hexagonales de 20 millimètres de côté, transparentes, à peine rosées; quelques stries normales aux côtés de l'hexagone.

Angle apparent, 66 degrés.

21. Mica de Schetank. — Lames hexagonales de 30 millimètres de côté, imparfaitement transparentes, rosées, fortement striées normalement aux côtés du rhombe.

Angle apparent, 67 degrés.

22. Mica d'origine inconnue. — Rhombes de 20 millimètres de côté. Les angles aigus sont remplacés par un petit côté parallèle à g¹. Cristallisation homogène, sans stries; éclat métallique, d'un blanc rougeâtre.

Inclinaison apparente, 67 degrés.

23. Mica de Bretagne. — Grands octaèdres à base

rhombe; lames rhombes de 5 millimètres de côté, sans stries; cristallisation et transparence parfaites; couleur blonde.

Inclinaison apparente, 68 degrés.

24. Mica de Kimitö (Finlande). — Grands octaèdres à base rhombe dans l'albite rouge; lames rhombes de 10 millimètres de côté, sans stries; cristallisation et transparence parfaites; couleur blonde très-claire.

Angle apparent, 67 à 68 degrés.

25. Mica de Finlande?—Grands octaèdres b¹, dont les arêtes sont tronquées par les faces e¹, engagés dans un granit graphique à quartz blanc et à feldspath rose; feuillets rhombes un peu courbes; éclat argentin, d'un vert grisâtre.

Angle apparent, 67 à 68 degrés.

26. Mica d'origine inconnue. — Grandes lames avec deux côtés du rhombe comprenant un angle de 60 degrés, et un petit côté parallèle à g¹; transparence parfaite, quelques indices de clivage parallèle aux côtés du rhombe; cristallisation d'ailleurs très-régulière.

Angle apparent des axes optiques, 67 à 68 degrés.

27. Mica d'Aberdeen. — Deux côtés du rhombe inclinés de 120 degrés, et longs d'environ 20 millimètres; un petit côté parallèle à g¹; blond, transparent, sans stries ni ondulations.

Inclinaison apparente, 68 degrés environ.

28. Mica d'Ecatherinbourg. — Prismes rhombes trèsaplatis dans l'orthose; lames de 6 millimètres de côté; cristallisation régulière, sans stries, transparentes, à peine blondes.

Angle apparent, 69 à 70 degrés.

29. Mica d'origine inconnue, provenant de la collection de M. de Drée. — Lame hexagone d'environ 15 millimètres de côté, parfaitement plane et d'égale épaisseur, sans stries ni fissures, incolore, et en apparence complétement homogène.

Elle se compose néanmoins d'une région centrale et d'une région périphérique qui développent des couleurs différentes dans la lumière polarisée parallèle. Une petite enclave polygonale, enchâssée dans la partie centrale, agit comme la région périphérique.

Le plan des axes optiques est parallèle dans toute l'étendue de cette lame; mais leur inclinaison est d'environ 70 degrés dans la région centrale, de 60 degrés dans la région périphérique et l'enclave polygonale.

Ce cristal paraît être le même que M. Biot avait déjà signalé dans son Mémoire de 1816.

La fig. 8 est une image exacte de cette lame de mica, éclairée avec la lumière polarisée, et dessinée à la chambre claire.

30. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Losanges de 5 millimètres de côté; cristallisation et transparence parfaites; rouge de cuivre, éclat mordoré.

Inclinaison apparente, 70 degrés.

31. Mica d'origine inconnue, provenant de la collection de M. de Drée. — Grandes lames rhombes avec un petit côté parallèle à g¹, sans stries, transparentes, blondes.

Angle apparent, 73 degrés.

32. Micas roses (lépidolithes). Trois échantillons venant probablement d'Amérique. — Rhombes complets un peu striés normalement aux côtés; transparence parfaite; cristallisation assez régulière.

Angle apparent, 74 à 76 degrés.

33. Micas d'Alençon. — Hexagones complets de 8 millimètres de côté; cristallisation régulière; transparence parfaite, d'un blond grisâtre.

Angle apparent, 76 à 77 degrés.

Micas dont les axes optiques sont situés dans le plan diamétral qui passe par la petite diagonale de la base rhombe.

34. Mica du lac Baïkal. — Hexagone de 10 millimètres de côté, d'un brun foncé, transparent, régulièrement cristallisé, avec des lignes plus foncées qui dessinent le contour hexagonal.

Inclinaison apparente des axes optiques, environ 1 degré.

35. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Hexagone régulier, de 3 millimètres de côté; cristallisation et transparence parfaites; gris-verdâtre.

Inclinaison apparente, 1 à 2 degrés.

36. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Hexagone régulier, 8 millimètres de côté; transparence et cristallisation parfaites; vert-bouteille très-clair.

Inclinaison apparente, 1 à 2 degrés.

37. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Rhombe régulier, 5 millimètres de côté; transparence et cristallisation parfaites; lames roides et élastiques; vert de chrome.

Inclinaison apparente, 3 à 4 degrés.

38. Mica d'origine inconnue, provenant de la collection de M. de Drée. — Hexagone complet, sans stries; cristallisation et transparence parfaites; couleur d'un brunclair.

Inclinaison apparente des axes optiques, 3 à 4 degrés.

39. Mica d'origine inconnue. — Hexagone complet de 12 millimètres de côté; vert-bouteille foncé.

Inclinaison apparente des axes optiques, 15 degrés.

40. Mica de Saxe. — Hexagones de 20 millimètres de côté; reflet argentin, couleur d'un gris clair par transparence. Des lignes blondes très-nettes dessinent le contour hexagonal, et même les faces g².

Les fig. 1, 2 et 3 font connaître le mode spécial de composition de ces cristaux maclés.

Inclinaison apparente, 44 degrés.

41. Mica d'origine inconnue (Bournon). — Fragments de la meshexagonales régulières; cristallisation et transparence parfaites; des lignes blondes très-fines, égales, serrées, équidistantes, tracent des hexagones concentriques sur tout le champ de ces lames.

Inclinaison apparente, 45 degrés.

42. Mica de Zinnwald, accompagné d'oxyde d'étainet de chaux fluatée. — Hexagones de 15 millimètres de diamètre; éclat argentin, d'un blond verdâtre par transparence; quelques stries normales aux côtés de l'hexagone.

Angle apparent, 46 à 47 degrés.

43. Mica d'origine inconnue, provenant de la collection de M. A. Brongniart. — Lames hexagonales de 20 millimètres de côté, parfaitement transparentes, sans stries, presque incolores.

Angle apparent, 50 degrés.

44. Lépidolithe d'origine inconnue, provenant de la collection de M. de Bournon. — Rhombe avec deux petits côtés parallèles à g_1 , sans stries, presque incolore.

Angle apparent, 55 degrés.

45. Mica d'origine inconnue. — Hexagone complet d'environ 20 millimètres; d'un vert olive très-clair; transparence parfaite, sans stries.

Angle apparent, 60 degrés.

46. Mica du Piémont. — Grandes lames, rhombes avec de petits côtés parallèles à g_1 ; éclat argentin par réflexion, d'un vert grisàtre par transparence.

Angle apparent, 63 degrés.

47. Mica d'origine inconnue. — Grands rhombes de 20 millimètres de côté; quelques stries et quelques fissures parallèles aux côtés du rhombe; cristallisation et transparence parfaites; couleur gris-verdàtre.

Angle apparent, 65 degrés.

48. Mica de Saint-Féréol, près Brives. — Grand octaèdre avec les faces b^1 , et la face e^1 peu développée; quelques stries parallèles aux côtés du rhombe, sculement sur

bords des lames; cristallisation et transparence parites; couleur vert-olive.

Angle apparent, 65 degrés.

49. Mica de Milan. — Hexagone complet, de 10 milliètres de diamètre; blanc-verdâtre; éclat argentin un peu as, onctueux au toucher; flexible et sans élasticité.

Angle apparent des axes optiques, 65 degrés.

50. Mica d'origine inconnue (Wilna?). — En trèsrandes lames, avec deux côtés du rhombe sous l'angle de o degrés, et un petit côté parallèle à g¹; sans stries. paraitement transparentes; d'un vert olive noirâtre.

Angle apparent, 65 degrés.

Un des côtés du rhombe porte une face assez nette, inlinée de 106 à 107 degrés sur le clivage.

51. Mica de Fossum (Norwége). — Grandes lames avec eux côtés de l'hexagone, l'un parallèle au côté du rhombe, autre à la face g₁; vert-olive très-clair, presque incolore, aché d'oxyde de fer.

Angle apparent, 66 degrés.

52. Mica d'Écosse. — En gros cristaux épais. On en létache facilement des rhombes, dont deux faces sont parallèles aux côtés du rhombe primitif, deux autres parallèles à g^1 . Ces feuillets présentent en outre des indices l'un clivage parallèle à g^2 . Couleur brune; cristallisation égulière.

Inclinaison apparente, 68 degrés.

53. Mica d'origine inconnue, provenant de la collecion de M. de Drée. — Rhombes de clivage avec des inices d'un clivage parallèle à g², sans stries; éclat nacré un peu gras; couleur jaune-verdâtre très-clair.

Inclinaison apparente, 68 à 69 degrés.

54. Mica de Tarascon (Ariége). — Grandes lames vec deux faces du rhombe inclinées de 120 degrés. Des tries parallèles à ces faces s'ouvrent en éventail de part et

d'autre de la petite diagonale, que marque une sorte de nervure. Transparentes, incolores.

Inclinaison apparente, 69 degrés.

55. Mica d'origine inconnue, provenant du D' Wollaston. — Deux côtés du rhombe inclinés de 120 degrés: un troisième côté parallèle à g¹; la lame a environ 15 millimètres de diamètre; sans ondulations ni stries; cristallisation parfaite, couleur blonde.

Inclinaison apparente, 71 degrés.

56. Mica de l'Oural, dans un granit graphique. — Longs octaèdres implantés dans du quartz; lames rhombes de 10 millimètres de côté, tronquécs sur leurs angles aigus par un bord très-court parallèle à g¹; sans stries; cristallisation et transparence parfaites; éclat argentin, couleur blonde.

Angle apparent, 72 degrés.

57. Mica d'Uto. — Rhombes complets; éclat argentin, blond-jaunâtre par transparence.

Angle apparent, 72 à 73 degrés.

Conclusion.

De tout ce qui précède, il résulte évidemment que dans plusieurs variétés de mica on trouve, comme je l'avais annoncé, les axes optiques dirigés suivant deux plans diamétraux rectangulaires, aucune ouverture angulaire spéciale de ces axes ne paraissant d'ailleurs correspondre particulièrement à l'une ou à l'autre de ces orientations.

Cette confirmation à posteriori, d'un fait que l'analogie avait fait prévoir, apporte donc une nouvelle preuve à nos principes d'induction, et il devient extrêmement probable que les propriétés optiques variables des micas tiennent, comme nous l'avions supposé, à divers mélanges de quelques combinaisons isomorphes, qui possèdent des propriétés optiques opposées. ors donc qu'on voudra remonter par l'analyse à la comtion véritable de ces types plus simples de l'espèce mile, il faudra les chercher dans les variétés qui nous ent les exemples extrêmes des propriétés optiques les opposés; et, sans s'arrêter aux cristaux à un axe, paraissent au contraire renfermer ces combinaisons en ntités optiquement équivalentes, on devra comparer e eux des micas où l'on aura observé les axes optiques, un maximum d'ouverture, mais dirigés dans deux s diamétraux rectangulaires.

Addition.

a chaleur aurait pu écarter les deux axes optiques forment réunis dans le prisme rhomboïdal droit, s'il était 'é qu'elle dilatât très-inégalement les deux diagonales ingulaires de sa base. Cette séparation aurait même lé la preuve incontestable que les propriétés uniaxiales nica ne sont qu'apparentes, produites seulement par pensation, et par l'égalité passagère des deux élasticités ques perpendiculaires à la direction d'élasticité maxi-

ui donc examiné, depuis la rédaction de ce Mémoire, le microscope polarisant d'Amici, divers cristaux de l pressés entre deux lames de verre fortement chaufà leurs deux extrémités; mais des changements consibles de température n'ont modifié d'une façon appréle l'écartement angulaire des axes optiques, ni dans ristaux où cet écartement est considérable, ni dans où il est sensiblement nul. On ne peut donc rien condu résultat négatif de cette épreuve.

MÉMOIRE SUR LA DIFFUSION DE LA CHALEUR;

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Dans un premier travail, dont nous avons communiqué les résultats à l'Académie en 1848, nous avons reconnu que les rayons calorifiques des lampes ne sont dissués uniformément ni par les plaques métalliques mates, ni par les substances granuleuses telles que la céruse, le cinabre, le chromate de plomb, etc. Sur les premières, il y a un maximum d'effet très-prononcé dans la direction qui serait celle de la réflexion régulière si le corps était poli; sur les dernières le maximum, toujours placé dans le plan d'incidence, parut se rapprocher de la normale; mais il ne nous sut pas possible d'assigner sa position avec exactitude, à cause de la petitesse des effets obtenus, de la grande lenteur de leurs variations, et aussi à cause du grand degré de divergence des rayons qui pénétraient dans le cône que nous étions obligés d'employer.

Depuis ces premières recherches, nous sommes revenus, à différentes reprises, sur le même sujet, et nous nous proposons de rassembler ici un certain nombre de nos résultats.

Le problème général de la dissusion est le suivant : Cent rayons de chaleur homogène, naturels ou polarisés, tombent, dans une direction déterminée, sur une plaque dissusante; combien y en aura-t-il de renvoyés par cette plaque? Comment, après la réslexion, seront-ils distribués autour du point d'incidence, et quel sera, dans chaque direction, leur degré de polarisation?

La principale difficulté à surmonter pour la solution de cette question tient à la faiblesse même des effets qu'il s'agit de mesurer. Néanmoins on peut, le plus souvent, arriver à des résultats satisfaisants en opérant comme nous allons

l'indiquer. On reçoit sur une lentille de 1 décimètre d'ouverture et de 2 mètres de distance focale, le faisceau solaire renvoyé par un héliostat. Non loin du foyer de cette lentille se trouve un grand écran à diaphragmes. A travers l'une des ouvertures, on isole un pinceau de rayons qui, un peu au delà, vient tomber sur la plaque diffusante. Ce pinceau, trop intense pour qu'on puisse le recevoir directement sur la pile, ne donne, au contraire, ordinairement que des effets trop faibles après la diffusion. On les accroît en interposant une lentille de 25 millimètres de diamètre et de 3 centimètres de foyer, qui rassemble sur la pile tous les rayons qu'elle reçoit, et forme sur la face antérieure noircie une image de la petite partie de la plaque diffusante directement touchée par le faisceau incident. La facilité avec laquelle on peut juger si cette image est contenue en totalité sur la surface qu'elle doit échauffer donne une grande sécurité dans les expériences. En opérant ainsi, nous avions presque toujours toute l'intensité désirable, même après avoir bifurqué le rayon incident dans des prismes analyseurs.

Après ces détails, il suffit de connaître l'appareil thermoélectrique pour comprendre, sans aucune peine, comment on étudie les phénomènes dans le plan d'incidence. Pour observer ce qui se passe hors de ce plan, on pourrait employer les dispositions que nous avions adoptées dans notre travail de 1848.

Dans les recherches que nous allons rapporter, nous avons eu recours, le plus ordinairement, au premier appareil, et nous nous sommes bornés à étudier, d'une manière toute spéciale, comment la diffusion se rattache et se lie à l'absorption et à la polarisation de la chaleur. Néanmoins, comme les questions qu'il nous a fallu résoudre ont été assez nombreuses, nous pensons qu'il ne sera pas inutile d'indiquer par avance la marche que nous nous proposons de suivre dans l'exposition des résultats trouvés.

Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, v. XXXIV. (Février 1852.) 13

- 1°. Nous faisons tomber la chaleur normalement sur un certain nombre de corps mats; nous déterminons expérimentalement ce qu'ils renvoient dans chaque direction, et, par suite, à quelle portion du rayon incident équivaut ce qu'ils renvoient dans toutes les directions; la fraction complémentaire mesure les pouvoirs absorbants. On trouve un accord plus grand qu'on n'était en droit de l'espérer entre les nombres ainsi obtenus et ceux auxquels on arrive par le procédé direct que nous avons fait connaître l'an dernier.
- 2°. Après cette vérification, nous recherchons comment la diffusion influe sur l'état de polarisation du rayon incident.

La chaleur naturelle peut être supposée remplacée par deux faisceaux égaux polarisés, l'un dans le plan d'incidence, l'autre dans un plan perpendiculaire. Après la réflexion sur un miroir, l'intensité de chacun d'eux a changé plus ou moins, mais la direction des vibrations est demeurée la même. Par suite, quand on a étudié la réflexion des rayons polarisés dans les azimuts principaux, on peut aisément calculer, dans tous les cas possibles, et l'intensité avec laquelle les corps polis réfléchissent la chaleur naturelle, et le degré de polarisation qu'ils lui impriment.

Les choses se passent-elles ainsi dans l'acte de la diffusion? Pour le savoir, nous avons employé successivement de la chaleur polarisée parallèlement et perpendiculairement au plan d'incidence, et cherché combien de rayons sur 100 se trouvent, sous diverses inclinaisons, renvoyés dans la direction de la réflexion régulière vers une surface de grandeur connue. De grandes différences résultent de ce simple changement du plan de polarisation; ce qui semble indiquer que la diffusion doit, comme la réflexion régulière, polariser la chaleur incidente. Nous avons vérifié le fait.

Mais la solution complète du problème n'est pas aussi simple que dans le cas de la réflexion régulière, parce qu'un rayon complétement polarisé à l'incidence est, en général, ainsi que nous le démontrons, partiellement dépolarisé par diffusion. Nous faisons voir, en outre, que cette dépolarisation varie avec la nature de la substance, la direction du rayon incident et celle du rayon diffusé.

3°. Nous avons complété ces recherches en étudiant l'action polarisante des corps mats sur les rayons lumineux. Les phénomènes ont la même marche; mais l'observation en est plus facile, et l'extrême sensibilité de l'œil permet de saisir des particularités qui échappent lorsqu'on se borne à l'emploi des appareils thermoscopiques.

Étude de la diffusion de la chaleur dans le cas de l'incidence normale.

Dans tout ce qui va suivre, nous supposerons, à moins que le contraire ne soit expressément mentionné, que la direction des rayons incidents est normale à la plaque. Si la chaleur est naturelle, la symétrie sera complète dans toutes les directions, et dès lors il suffira d'examiner ce qui se passe dans un quelconque des plans menés par la normale au point d'incidence.

Si la chaleur est polarisée, il peut arriver que cette polarisation n'ait pas d'influence; il peut arriver, au contraire, que d'un azimut à l'autre la distribution soit différente, et, de plus, que les quantités totales renvoyées dans chacun d'eux ne soient pas les mêmes.

Sous ce rapport, les corps que nous avons étudiés se divisent en deux classes. La première contient la céruse, la Poudre d'argent, le chromate de plomb, le cinabre, le soufre; la seconde, le noir de fumée, le verre noir dépoli, le platine platiné.

Commençons par la première, et prenons d'abord la céruse et l'argent en poudre.

Les lois de distribution de la chaleur diffusée, très-differentes pour ces deux substances, se sont trouvées, pour l'une et l'autre, indépendantes de la direction du plan primitif de polarisation. Voici quelques nombres:

| CÉRUSE. | | | | | | |
|--|------------------------|--|-----------------------|--|--|--|
| CHALEUR PO parallèlement au plan r et par l'axe d | nené par la normale | CHALEUR PO perpendiculairement a normale et par l'o | u plan mené par la | | | |
| Angle formé par l'axe de la pile avec la normale. | Intensités relatives. | Angle formé par l'axe de la pile avec la normale. | Intensités relatives. | | | |
| 45° 60 75 | 1,000 0,716 0,31 | 45 60 75 | 1,00 0,70 0,33 | | | |

On a vérifié que les intensités relatives sont encore les mêmes quand la chaleur incidente vient directement de l'héliostat et est, par conséquent, presque naturelle.

Argent en poudre.

Pour prouver que l'argent en poudre agit également sur les rayons polarisés dans les deux plans rectangulaires, nous n'avons pas à citer d'expériences faites sous l'incidence normale. Les suivantes l'ont été sous les angles 25 et 60 degrés; elles n'en sont pas moins suffisantes pour établir la propotition.

| | | Tablea | u Nº I. | | |
|-----------|--|--------------------------------------|--|--|--------------------------------------|
| allèl | CHALEUR POLARISÉE ement au plan d'inc | eldence. | perpendict | CHALEUR POLARISÉE ilairement au plan d' | incidence. |
| e ince | Angle formé avec la nor- male par l'axe de la pile. | Intensités relatives. | Angle d'incidence | Angle formé avec la nor- male par l'axe de la pile. | Intensités relatives. |
| n | 25° 0 45 50 60 | 1,00 0,67 0,68 0,57 0,36 | 25 25 25 25 25 25 25 | 25° 0 45 50 60 | 1,00 0,67 0,67 0,57 0,34 |
| | | TABLEAU | v Nº II. | | |
| 0 | 60° 0 40 70 | 1,00 0,26 0,82 0,82 | 60 60 60 " | 60° 0 40 " | 1,00 0,23 0,81 |

isi la direction du plan de polarisation n'a pas d'in-

les rayons incidents sont perpendiculaires à la plaque, tribution est la même dans tous les azimuts. Voici ce e est pour les deux substances dont il vient d'être on.

| | CÉRUSE. | | ARGENT EN POUDRE. | | |
|----------------------|---|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--|
| ANGLE d'incidenc. | INCLINAISON sur la normale de la pile qui reçoit les rayons. | intensités relatives. | 1 | | intersités relatives. |
| 00 U O O | 25° 35 45 60 75 | 1,00 0,88 0,74 0,52 0,26 | 0° 0 0 0 | 25° 35 45 60 75 | ι (*) 0,68 0,47 0,225 0,10 |

(*) Il est sans doute inutile de faire remarquer que l'intensité désignée par 1 quand il s'agit de l'argent en poudre, n'est pas la même que celle qui est désignée par 1 quand il s'agit de la céruse. Même remarque pour les tableaux précédents; l'unité change d'un tableau à l'autre.

Comme on le voit, la loi de décroissement est plus rapide pour l'argent. Ces tableaux ne sont pas complets, parce qu'on ne peut pas, sans intercepter les rayons incidents, placer la pile dans la direction de la normale; mais on parvient à éluder la difficulté.

Pour la céruse, on s'appuie sur les remarques suivantes: 1°. Elle n'acquiert (voir page 210) que sous de trèsfortes inclinaisons des traces de pouvoir réflecteur régulier; jusqu'à cette limite, la chaleur diffusée a toujours un maximum dans la direction de la normale.

| CHALEUR incidente naturelle. | | CHALEUR POLARISÉE parailèlement au plan d'incidence. | | CHALEUR POLARISÉE perpendiculairement au plan d'incidence. | | | | |
|---------------------------------|---|--|-----------------|--|------------------|-----------------|---|------------------|
| Inci- dence. | Angle de l'axe de la pile avec la normale. | Dé- viat. | inci- dence. | Angle de l'axe de la pile avec la normale. | Dévia- tions. | Inci- dence. | Angle de l'axe de la pile avec la normale. | Dévia- tions. |
| 200 | 00 | 27,0 | | 00 | 10,1 | 6.10 | 00 | 11,5 |
| 20 | 20 | 25,4 | Go | 3o | 9,2 | 60 | 20 | 10,9 |
| " | " | " | бо | Co | 8,7 | 6 o | 40 | 1,0 |
| " | • # | " | " | " | " | 6o | 60 | 7,0 |
| ,, | " | " | ,, | " | " | 60 | 75 | 3,5 |
| ! | <u> </u> | | | | | 1 | ' | |

2°. La quantité de chaleur diffusée dans la direction de la normale ne paraît pas varier avec l'angle d'incidence tant qu'il n'atteint pas une trentaine de degrés.

| 1 1 |
|--------------|
| 27,0 |
| 27,0 |
| 27,0 26,5 |
| 25,8 |
| |

3°. La distribution de la chaleur ne dépend pas de l'incidence lorsque celle-ci reste inférieure à 30 degrés.

| INCIDENCE. | ANGLE DE LA PILE Avec la normale. | INTENSITÉS. | en prenant | INTENSITÉS pour unité la chaleur pus l'inclinaison 25°. |
|---|--|--|---------------------------|--|
| 250 25 25 25 25 25 25 | 0° + 25 + 45 + 50 + 60 - 50 - 75 | 1,00 0,93 0,68 0,66 0,46 0,66 0,25 | " 1,00 0,74 " 0,50 " 0,27 | Comparer ces derniers chiffres à ceux du 1 ^{er} tableau de la page 198. |

Eu somme donc, la diffusion est exactement la même sur la céruse, que l'angle d'incidence soit rigoureusement nul, ou seulement très-petit; or, dans ce dernier cas, on peut comparer, sans difficulté, l'intensité des rayons renvoyés dans la direction de la normale, à celle des rayons renvoyés dans une autre direction. On déduit de cette comparaison et des rapports cités plus haut les nombres suivants:

| . CÉRUSE. | | | | | | | |
|--------------|--|-------|--|--|--|--|--|
| . INCIDENCE. | ANGLE de l'axe de la pile avec la normale. | | VALEURS NUMÉRIQUES des cosinus de l'obliquité. | | | | |
| υo | o | 1,000 | cos 0° 1,00 | | | | |
| o | 20 | 0,946 | cos 20 0,91 | | | | |
| o | 25 | 0,917 | cos 25 0,906 | | | | |
| υ · | 35 | 0,806 | cos 35 0,819 | | | | |
| v | 45 | 0,68 | cos 45 0,707 | | | | |
| O | 5υ | o, Co | cos 50 o,64 | | | | |
| · 0 | 60 | o, 48 | cos 60 0,50 | | | | |
| Ú | 70 | 0,304 | cos 70 0,34 | | | | |
| υ | 75 | 0,24 | cos 75 0,259 | | | | |
| | 1 | | <u> </u> | | | | |

Nous avons placé près de la colonne qui donne, d'après l'expérience, les proportions relatives de chaleur renvoyées sous différents angles, les valeurs des cosinus de ces angles. Il y a identité presque complète entre les nombres correspondants de ces deux colonnes; ce qui montre que les quantités de chaleur diffusées varient proportionnellement au cosinus de l'obliquité. Les petits écarts que l'on trouve entre cette loi et l'expérience sont tels, qu'on peut les attribuer à des erreurs d'observation.

Pour la poudre d'argent, on suit une marche différente. On remarque que, se rapprochant en cela des corps polis, elle renvoie toujours la même quantité de chaleur dans la direction suivant laquelle se ferait la réflexion régulière, pourvu que cette direction s'écarte peu de la normale:

| INGIDENCE. | ANGLE DE L'AXE DE LA PILE avec la normale. | DÉVIATIONS. |
|--------------|---|-------------|
| 12,5 25,0 | 12,5 25,0 | 6 6 |

D'où l'on peut conclure que si, l'incidence étant normale,

on pouvait placer la pile dans la direction même des rayons incidents saus les intercepter, on aurait encore la même déviation.

Cela posé, d'une part, l'angle d'incidence étant zéro, on détermine la déviation produite par la chaleur renvoyée vers la pile angulairement écartée de 25 degrés; d'autre part, après avoir incliné la plaque de 15 degrés, par exemple, on observe la déviation obtenue en mettant la pile à 15 degrés de l'autre côté de la normale dans ce que nous appellerons souvent, pour abréger, la direction de la réflexion régulière. Le dernier effet est le même que si les rayons incidents et l'axe de la pile thermo-électrique étaient dirigés normalement à la plaque; par conséquent, le quotient des deux déviations donne le rapport des quantités de chaleur qui, l'incidence restant normale, scraient diffusées vers l'appareil thermoscopique si l'on pouvait l'amener successivement à 0 et à 25 degrés.

C'est ainsi qu'il a été possible de compléter le tableau cidessus, et d'arriver aux résultats suivants:

| Diffusion | sur | l'argent | en | poudre. |
|-----------|-----|----------|----|---------|
| | | | | |

| INCIDENCE. | ANGLE DE L'AXE DE LA PILE avec la normale. | INTENSITÉS RELATIVES. |
|------------|---|------------------------------|
| 00 | O _O | 1,00 |
| o | 25 | 0,67 |
| О | 35 | 0,46 |
| 0 | 45 | 0,67 0,46 0, 32 |
| o o | 60 | 0,15 |
| 0 | 75 | 0,15 0,067 |
| | 1 | |

La loi de décroissement est, comme on le voit, beaucoup plus rapide que pour la céruse.

Ces lois de distribution sont-elles indépendantes de la distance qui sépare le point central de la plaque diffusante de la lentille destinée à recevoir les rayons et à les faire

converger sur la pile? Évidemment la question devait être examinée; car, si elle se résolvait par la négative, les nombres précédents n'auraient plus de valeur physique. Les nombreuses expériences que nous avons faites pour la résoudre nous ont toujours montré que les intensités de la chaleur reçue sur la lentille sont, dans chaque direction, inversement proportionnelles aux carrés des distances.

Comme on a placé successivement la lentille aux trois distances

$$73^{\text{mm}}, 5, 98^{\text{mm}}, 5, 128^{\text{mm}}, 5,$$

dont les carrés sont respectivement

il en résulte que les déviations sur l'observation desquelles se trouve fondée la vérification de la loi que nous venons d'indiquer, ont varié dans le rapport de 1 à 3. Voici quelques-unes des observations:

| Première | série. | Seco | nde série. |
|---------------------|-------------|----------------------|-------------|
| Distances. | Déviations. | Distances. | Déviations. |
| $73^{mm},5$ | 19,13 | $73^{\mathrm{mm}},5$ | 19,0 |
| 98 ^{mm} ,5 | 10,72 | 128 ^{mm} ,5 | 6,ı |

Or la loi des carrés donne

$$(98,5)^2$$
: $(73,5)^2$:: $19,13$: $X = 10,65$
 $(128,5)^2$: $(73,5)^2$:: $19,00$: $X' = 6,2$

Nous pourrions citer beaucoup d'autres exemples; nous pensons que ceux-là suffisent.

Le cinabre et le chromate de plomb viennent, sous le rapport de la dissusion, se ranger tout près de la céruse. En esset, supposons que la lame couverte de cette dernière substance reçoive normalement les rayons incidents naturels ou polarisés, et que l'on observe la déviation du galvanomètre produite par la chaleur dissusée; si, sans rien changer aux positions relatives, on substitue à la céruse une plaque couverte de chromate, on trouve que la nouvelle

déviation est plus petite que la première, et que le rapport, dans une direction quelconque, est toujours le même et égal à 0,8. Pour le cinabre, le rapport est aussi constant et égal à 0,58. Ainsi, pour ces deux substances, les intensités relatives de la chaleur diffusée sous différentes inclinaisons sont encore proportionnelles aux cosinus de ces inclinaisons.

L'or en poudre se rapprocherait sans doute de l'argent au même état.

Le verre noir dépoli et le platine platiné renvoient par diffusion, lorsque la chaleur incidente est normale, de si faibles quantités de rayons, qu'on n'a pu sûrement les comparer entre elles. Le noir de fumée ne renvoie rien d'appréciable. Néanmoins des faits, que nous aurons l'occasion de citer plus loin, nous semblent prouver que ces trois substances se comportent tout autrement que la céruse, le chromate et le cinabre, d'une part, et que la poudre d'argent, d'autre part. En effet, tandis que ces quatre derniers corps agissent également sur les rayons, de quelque manière qu'ils soient polarisés; le verre noir dépoli, le platine platiné et le noir de fumée exercent sur la lumière qui tombe normalement, et, par suite, très-probablement sur la chaleur, des actions variables avec la direction primitive du plan de polarisation.

Détermination des quantités totales de chaleur renvoyées par diffusion.

La première chose à faire pour résoudre le nouveau problème que nous nous proposons ici, c'est évidemment de rapporter les intensités de la chaleur diffusée à la quantité de chaleur incidente, en prenant celle-ci pour unité. La comparaison ne peut s'établir que d'une manière indirecte, et en réduisant l'intensité de cette dernière dans une proportion connue. Nous l'avons fait en nous appuyant sur ce résultat démontré ailleurs (1), que les proportions de chaleur solaire réfléchies par le verre noir, sont données par les formules de Fresnel $\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$ et $\frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)}$, dans lesquelles i et r sont liés par la relation $\sin i = 1,52 \cdot \sin r$. D'après la première, le verre noir, sous l'angle i = 25 degrés, réfléchit une fraction d'un rayon incident polarisé dans le plan de réflexion marquée par 0,0548, et, d'après la seconde, une fraction d'un rayon incident polarisé perpendiculairement au plan de réflexion marquée par 0,032, ou, ce qui revient au même, en représentant par 100 le faisceau direct, renvoie 5,48 rayons dans le premier cas, et 3,2 rayons dans le second.

Les 5,48 rayons reçus sur la lentille (2) placée à 73^{mm},5, et concentrés sur la pile, produisent une déviation égale à 21,3. Or dans les mêmes circonstances, et lorsqu'on a seulement substitué la plaque de céruse au verre noir, la quantité inconnue de chaleur dissusée produit une déviation égale à 8,2. Le nombre de rayons que reçoit alors la lentille est donc à 5,48 comme 8,2 est à 21; ce qui donne 2,11.

I

Dans une autre expérience, avec la chaleur polarisée rectangulairement, les 3,2 rayons réfléchis par le verre produisirent une déviation égale à 21, et la proportion diffusée par la céruse une déviation égale à 14; ce qui donne 2,13 rayons diffusés vers la lentille.

Avec la chaleur naturelle on trouve un chiffre presque identique, quelque peu plus fort. En moyenne, nous avons admis 2,15.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, si les 100 rayons tombaient normalement sur la céruse, il y en aurait encore 2,15 dissusés vers la lentille dans une direction inclinée

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique, 3° série, tome XXVII, page 116.

⁽²⁾ De 25 millimètres de diamètre.

25 degrés, et $\frac{2,15}{\cos 25^{\circ}} = \frac{2,15}{0,906}$ vers cette même surface, 'on pouvait l'amener dans la direction de la normale. conséquent, chaque millimètre carré de la lentille rerait, dans cette position, un nombre de rayons égal à

$$\frac{2,15}{\pi(12,5)^20,906}$$
,

'expression

$$\frac{2,15}{\pi(12,5)^20,906}\cdot\cos\theta$$

ne, sous une inclinaison θ , la quantité de chaleur diffupar la céruse vers l'unité de surface placée à une distance 73^{mm} ,5. La demi-sphère décrite avec cette distance, nme rayon, reçoit la totalité de la chaleur diffusée, st-à-dire précisement ce qu'il s'agit d'obtenir Le calcul est très-simple. On divise cette surface par des ns parallèles à la plaque diffusante, en zones élémentaires et l'aire en millimètres carrés est $2\pi (73.5)^2 \sin \theta d\theta$. Icune d'elles reçoit une quantité de chaleur

$$2\pi (73,5)^{2} \sin \theta d\theta \times \frac{2,15.\cos \theta}{\pi (12,5)^{2} \circ ,906}$$

$$= 2 \cdot \frac{2,15 \cdot (73,5)^{2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\circ ,906 \cdot (12,5)^{2}},$$

≥ur ensemble ou la demi-sphère reçoit

$$2 \cdot \frac{2 \cdot 15 (73 \cdot 5)^{2}}{0.906 (12 \cdot 5)^{2}} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta \, d\theta$$
$$= 2 \times 82 \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta \, d\theta = 82.$$

Ainsi, quand 100 rayons tombent normalement sur la use, il y en a 82 de dissinsés.

Sans nouveau calcul, on voit, d'après la page 203, que chromate de plomb en dissus $82 \times 0.80 = 66$; et le abre $82 \times 0.58 = 48$.

Pour l'argent en poudre, les intensités relatives ne varient plus suivant la loi du cosinus; et dès lors, en comparant, sous une certaine inclinaison, la diffusion sur la poudre d'argent et sur la céruse, on obtient un certain rapport qui n'est exact que pour cette inclinaison, et qui change avec elle. Ceci deviendra clair par l'examen du tableau suivant:

| ANGLE sous lequel la chaleur | CÉRUSE. | POUDRE D'ARGENT. | RAPPORTS de la chaleur diffusée par l'argent à la chaleur diffusée | VALEURS numériques des mêmes rapports |
|------------------------------------|----------------|---------------------|---|---|
| est diffusée. | INTENSITÉ. | INTENSITÉ. | sous le même angle par la céruse. | donnés par l'expérience. |
| 00 | t,000 æ | ار 00, ا | <u>β</u> α | n |
| 25 | 0,906 ∞ | 0,67 ß | 0,738 $\frac{\beta}{\alpha}$ | ı ,357 |
| 35 | 0,819 α | 0,46 B | $0,562 \frac{\beta}{\alpha}$ | 1,04 |
| 45 | 0,707 a | 0,32 ß | $0,45 \frac{\beta}{\alpha}$ | o ,83 |
| 6о | o,5 o ∞ | ο,15 β | ο,3ο <u>β</u> | 0,58 |
| 75 | 0,259 α | 0,c6 7 β | $0,258 \frac{\beta}{\alpha}$ | 0,58 |

(*) Sous les angles 60 et 75 degrés, les déviations sont petites, et ces deux derniers rapports sont moins sûrs que les précédents.

De la comparaison des deux dernières colonnes on déduit $\frac{\beta}{\alpha}=1$,85.

La diffusion totale produite par la poudre d'argent s'obtient alors aisément par approximation. En effet, la zone à une base dont la demi-ouverture est de 25 degrés, reçoit, quand le corps diffusant est la céruse,

$$2 \times 82 \int_0^{25^\circ} \cos \theta \sin \theta d\theta$$
,

onséquent, quand le corps dissusant est la poudre

$$2 \times 82 \int_{0}^{15^{\circ}} \cos \theta \sin \theta \ d\theta \left(\frac{\frac{\beta}{\alpha} + 0.738 \frac{\beta}{\alpha}}{2} \right)$$
$$35 \times 2 \times 82 \int_{0}^{25^{\circ}} \cos \theta \sin \theta \ d\theta \left(\frac{1 + 0.738}{2} \right).$$

itinuant la sommation on trouve:

$$\begin{cases} \int_{0}^{25^{\circ}} \cos \theta \sin \theta \, d\theta \left(\frac{1 + 0.738}{2} \right) \\ + \int_{25^{\circ}}^{35} \cos \theta \sin \theta \, d\theta \left(\frac{0.738 + 0.562}{2} \right) + \dots \end{cases}$$

$$< 2 \times 82 \begin{cases} 0.0893 \frac{1.738}{2} + 0.0752 \frac{1.3}{2} \\ + 0.0855 \frac{1.012}{2} + 0.125 \frac{0.75}{2} \\ + 0.0915 \frac{0.558}{2} + 0.0335 \frac{0.42}{2} \end{cases} = 76.$$

umant ce qui précède, et remarquant que, lorsit des corps mats, ce qui n'est pas diffusé est abus voyons que de 100 rayons qui tombent pertirement

| | | Diffusés. | Absorbés. |
|---------------------|--------------|-----------|-----------|
| la céruse | } | 82 | 18 |
| chroniate de plomb. | l il w on a | 66 | 34 |
| cinabre |) ii y eii a | 48 | 52 |
| l'argent en poudre. | } | 76 | 24 |

voir fait d'expériences directes, nous pouvons affirpour les trois premières substances, les quantités et absorbées ne varieraient pas sensiblement si l'on bliques les rayons incidents, et qu'il en serait tout et avec la poudre d'argent. En effet, nous avons fait e un petit thermomètre différentiel dont les résermatiques triangulaires sont égaux, mais tournés en sens inverse, de telle sorte que les rayons parallèles, qui viennent tomber perpendiculairement sur une face de l'un, rencontrent, sous des angles de 60 degrés, deux des faces de l'autre. Dans ces circonstances, l'index reste immobile, si les prismes sont couverts de céruse, de chromate ou de noir de fumée, et se déplace d'un grand nombre de divisions, s'ils sont couverts de poudre d'argent. Le sens du déplacement indique que les rayons normaux sont absorbés en moindre proportion que les rayons obliques.

De plus, par la méthode que nous avons indiquée il ya un an environ, et en employant un thermomètre sphérique ordinaire, nous avons reconnu que, sur 100 rayons de chaleur solaire,

Ce même procédé, appliqué à l'argent en poudre, ne donnerait qu'une valeur moyenne du pouvoir absorbant, puisque ce pouvoir varie avec l'inclinaison. Pour en avoir approximativement la valeur sous deux angles déterminés, nous avons fait construire un thermomètre à alcool, dont le réservoir, en feuilles métalliques très-minces, était un prisme triangulaire droit. Ses dimensions étaient telles, que des rayons parallèles horizontaux pouvaient rencontrer en même temps deux de ses faces sous un angle de 75 degrés, et que, si l'on faisait faire au thermomètre une demi-révolution, ils venaient tomber normalement sur la troisième.

En déterminant ce qu'absorbe, dans la première position, le thermomètre couvert d'argent en poudre, nous avons trouvé à peu près 30 rayons sur 100, et dans la seconde position à peu près 21.

Ces derniers résultats peuvent surprendre au premier abord; car les substances mates acquièrent, en général, sous e fortes incidences une sorte de pouvoir réflecteur réguer. Mais il faut se rendre attentif à tout ce qu'enseigne 'expérience. Elle prouve, sans doute (voir page 197, tadeaux I et II), que la proportion de chaleur renvoyée a son naximum dans la direction de la réflexion régulière, qu'elle roît avec l'inclinaison (voir page 210); mais elle montre ussi que la portion d'espace qui reçoit une quantité senible de chaleur diffusée devient, dans ce cas, de plus en lus petite; et qu'il y a, du côté du rayon incident, des spaces de plus en plus grands, vers lesquels la diffusion st à peu près nulle. On conçoit qu'en somme l'expérience sule peut apprendre si l'accroissement d'intensité fait ou le fait pas compensation.

Incidences obliques.

D'une manière générale, on peut dire que la direction de a chaleur à l'incidence modifie beaucoup les phénomènes. Elle change tout à la fois la distribution et l'état de polariation des rayons. Il est vrai, comme nous l'avons vu plus saut, sur certaines substances la diffusion totale ne paraît pas changée, et la distribution ne varie pas d'une manière appréciable lorsque l'incidence ne dépasse pas 30 degrés; nais, à mesure qu'on s'éloigne de cette limite, elle diffère e plus en plus. En effet, il est facile de voir, 1° que les ayons polarisés à angles droits ne sont plus également dif-1sés, ce qui ressort des tableaux, page 198; 2° que la loi du sinus ne représente plus les intensités relatives, ce qui sulte des mèmes tableaux et de celui que nous citerons à page suivante.

A plus forte raison, des changements de cette nature se issent-ils promptement apercevoir quand on emploie l'arten poudre, le platine platiné, etc.

Une étude complète de la distribution correspondante à laque angle d'incidence nous aurait entraînés trop loin, et l'anaderait bien des années. Nous avons dû nous borner, Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, T. XXXIV. (Février 1852.) 14

d'une part, aux indications déja données sur la direction dans laquelle a lieu la diffusion maxima, et, d'autre part, à la détermination qui va suivre des proportions de chaleur renvoyées dans la direction suivant laquelle aurait lieu la réflexion spéculaire, si les expériences étaient faites avec un corps poli.

| | CÉR | USE. | | |
|---|--------------------------|---|--------------------------|--|
| Chaleur polarisée par plan d'incide | : | Chaleur polarisée per ment au plan d'i | • | |
| ANGLE formé avec la normale. d'un côté par le rayon incident, et de l'autre par l'axe de la pile. | INTENSITĖS relatives. | ANGLE formé avec la normale, d'un côté par le rayon incident, et de l'autre par l'axe de la pile. | INTENSITÉS relatives. | |
| 0,0 | 1,000 | 0,0 | 1,000 | |
| 12,5 | 0,975 | 12,5 | 0,975 | |
| 25,0 | 0,909 | 25,0 | 0,906 | |
| 45,o | 0,85 | 45,0 | 0,74 | |
| 60,0 | 0,82 | 60,0 | 0,546 | |
| | | 70,0 | 0,627 | |
| 75,0 | ۱,72 | 75,o | 0,975 | |
| CINABRE. | | | | |
| . 0,0 | 1,000 | 0.0 | . 1,000 | |
| 12,5 | 0,975 | 12,5 | 0,975 | |
| 45,0 | 0,719 | -, | 7.57 | |
| | " | 60,0 | 0,48 | |
| 75,0 | 0,90 | 75,0 | o ,586 | |
| | ARGENT EN | N POUDRE. | | |
| 0,0 | 1,00 | 0 | 1,00 | |
| 12,5 | 1,00 | 0,0 | 1,00 | |
| 45,u | 1,28 | 45,0 | 1,26 | |
| 60,0 | 1,49 | 60,0 | 1,41 | |
| 75,0 | 2,22 | 75.0 | 1,57 | |
| • | | ,3 | -,, | |

| PLATINE PLATINÉ. | | | |
|---|---|--|---|
| ANGLE formé par la normale, d'un côté avecte rayon incident, et de l'autre avec la pile. | intensités absolues, en repré- sentant par 100 l'intensité du rayon incident. | ANGLE formé par la normale d'un côté avec le rayon incident, et de l'autre avec la pile. | INTENSITÉS absolues, en repré- sentant par 100 l'intensité du rayon incident. |
| 25° 45 60 . 7° | 0,803 2,09 .5,94 13,60 | 25° 45 60 70 | 0,47 0,39 0,548 2,24 |

Ces tableaux montrent: 1° que les quantités de chaleur renvoyées par les substances mates, telles que la céruse et le cinabre, dans la direction de la réflexion régulière, offrent un minimum bien prononcé, quel que soit le plan de polarisation des rayons incidents; 2° qu'il n'en est pas de même avec l'argent en poudre et le platine platiné, qui se comportent, sous ce rapport, à peu près comme ils le feraient s'ils étaient polis; 3° que toujours, quand la chaleur est polarisée dans le plan d'incidence, la proportion renvoyée croît beaucoup plus vite avec l'inclinaison (du moins entre 0 et 70 degrés) que lorsqu'elle est polarisée dans un plan perpendiculaire.

Polarisation de la chaleur par diffusion.

Nous n'avons pu faire qu'un très-petit nombre de mesu res sur la polarisation de la chaleur diffusée; les voici :

Incidence normale.

Quand de la chaleur naturelle tombe perpendiculairement sur une plaque couverte de céruse, ce qui est diffusé ne paraît pas polarisé d'une manière appréciable. Bien plus, l'action de la substance mate paraît détruire entièrement la polarisation lorsqu'elle existe à l'incidence.

. /.

| Chaleur | CÉRU polarisée perpendicula | | liffusion. |
|------------|---|--|------------|
| INGIDENCE. | ANGLE DE LA NORMALE avec l'axe de la pile thermoscopique. | FOSITION du plan de réfraction du polarimètre. | DÉVIATION, |
| 00 | 700 | 00 | 5,5 |
| 0 | 70 | 90 | 5,3 |
| 0 | 70 | 180 | 5,3 |
| 0 | 70 | 270 | 5,3 |
| o | 70 | o | 5,3 5,5 |

Incidences obliques.

La dépolarisation est presque aussi complète lorsqu'on fait tomber sur la céruse des rayons polarisés dans le plan d'incidence, sous une inclinaison de 70 degrés, et qu'on examine les rayons diffusés dans la direction de la normale à la plaque.

| Cha | CÉRI leur polarisée parallèle | | lence. |
|------------|---|--|------------|
| INCIDENCE. | ANGLE DE LA NORMALE avec l'axe de la pile thermoscopique. | POSITION du plan de réfraction du polarimètre. | DÉVIATION. |
| 70° 70 | 0 ⁰ | Horizontal. Vertical. | 9,0 9,6 |

D'après ces nombres, la proportion qui est polarisée dans le plan de diffusion est inférieure à 0,08 ou 0,10.

Sous l'angle qui serait celui de la réflexion régulière, si le corps était poli, la céruse produit les résultats suivants:

| CERU Chaleur polarisée parallèle | | | |
|---|--|--|--|
| Angle formé avec la normale, Proportion de chaleur qui, d'un côté par le rayon incident, et de l'autre par le rayon diffusé. comme à l'incidence. | | | |
| 70° 0,87 | | | |
| Chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. | | | |
| 70° 0,58 environ. | | | |

La dépolarisation partielle que les expériences précédentes mettent hors de doute est plus grande pour la chaleur qui, comme on l'a vu, est réfléchie moins abondamment. On conçoit, dès lors, que la céruse et les substances analogues doivent, sous de fortes inclinaisons, polariser assez énergiquement la chaleur naturelle.

| 70 70 90 4,0 70 70 180 8,3 | INCIDENCE. | Angle du rayon diffusé avec la normale. | POSITION du plan de réfraction du polarimètre. | DÉVIATION |
|-------------------------------|------------|---|--|-----------|
| | 700 | 700 | 00 | 8,0 |
| | 70 | 70 | 90 | 4,0 |
| | 70 | 70 | 180 | 8,2 |
| 70 70 270 4,5 | 70 | 70 | 270 | 4,0 |

| Chaleur incidente naturelle. | | | | |
|-------------------------------------|---|--|--------------------------|--|
| INCIDENCE. | ANGLE du rayon diffusé avec la normale. | POSITION du plan de réfraction du polarimètre. | DÉVIATION | |
| 67° | 67° | 00 | 6,4 | |
| 67 | 67 | 90 . | 3,5 | |
| | | 1 _ | | |
| | 67 | 180 | 6,8 | |
| 6 ₇ 6 ₇ | 67 67 i correspond à 0,446 de | 270 | 6,8 | |
| 6 ₇ 6 ₇ | 67 i correspond à 0,446 de | 270 2 chaleur polarisée. | | |
| 67 67 Ce qu | 67 i correspond à 0,446 de | 270 2 chaleur polarisée. PLAŢINÉ. | 3,4 | |
| 67 67 Ce qu | 67 i correspond à 0,446 de PLATINE | 270 e chaleur polarisée. PLAŢINÉ. | 11,5 | |
| 67 67 Ce qu 70 70 | 67 i correspond à 0,446 de PLATINE 70 70 | 270 c chaleur polarisée. PLATINÉ. 0 90 | 11,5 | |
| 67 67 Ce qu 70 70 70 | 67 i correspond à 0,446 de PLATINE 70 70 70 | 270 c chaleur polarisée. PLATINÉ. 0 90. 180 | . 3,4 ,5 3,4 ,8 | |
| 67 67 Ce qu 70 70 | 67 i correspond à 0,446 de PLATINE 70 70 | 270 c chaleur polarisée. PLATINÉ. 0 90 | 11,5 | |

Il est remarquable que le platine platiné agisse aussi énergiquement que le verre noir poli, qui, sous le même angle 70 degrés, polarise exactement les 0,76 de la chaleur incidente.

Un autre point mérite de fixer l'attention. Tandis que, sous les incidences voisines de la normale, la céruse, le cinabre, l'argent en poudre, réfléchissent également la chaleur polarisée parallèlement et la chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, le platine platine refléchit deux fois plus de l'une que de l'autre sous l'angle 25 degrés. Il est donc possible que, dans le cas de l'incadence tout à fait normale, il en renvoie dans des directions obliques des quantités inégales, et qu'alors la chaleur di fusée présente des traces plus ou moins fortes de polarisa-

Malheureusement, cette substance est du nombre de pour lesquelles les effets de dissuson, quand l'inciest normale, sont si faibles, que nous n'avons pu les rer sûrement avec l'appareil thermométrique. Mais a une sensibilité beaucoup plus grande, et l'on peut pre étudier les phénomènes avec la lumière, lorsque deur. D'ailleurs, les uns et les autres sont toujours, quant sens général, parsaitement identiques. C'est ainsi que pus nous sommes trouvés amenés, pour compléter ce tra-ail, à exécuter avec là lumière une série d'observations et mesures, que nous allons maintenant rapporter.

Polarisation de la lumière diffusée par les corps mats.

Quand un faisceau de lumière blanche naturelle tombe normalement sur certains corps dissuants, tels que le noir de sumée, le platine platiné, le verre noir dépoli, on reconnaît aisément que les rayons, renvoyés obliquement par la partie éclairée de la surface, sont polarisés parallèlement au plan passant par l'œil et par la direction du rayon incident. On constate en outre que l'intensité de la polarisation des rayons dissusés va en croissant à mesure que leur direction est plus voisine de la surface résléchissante.

Ces résultats ont été donnés par de nombreuses mesures faites, le plus souvent, avec un polarimètre de M. Arago, dans lequel la pile était en minces lames de mica. Les tableaux suivants permettront d'apprécier numériquement la marche du phénomène :

| mière diffusée arisée. |
|---------------------------|
| |
| |
| 6 |
| io |
| 66 |
| 5 |
| 10 |
| I |
| |
| 2 |
| ſ |
| ble. |
| ·. |
| . 7 |
| 5 |
| 5 à peu près |
| |

Toutes les substances diffusantes ne se comportent pas comme les précédentes. La céruse, le cinabre, le soufre lavé, en diffusant dans une direction quelconque de la lumière primitivement naturelle et reçue normalement, ne paraissent pas lui imprimer de polarisation sensible.

Il en est encore de même tant que l'incidence ne dépasse pas une dizaine de degrés. La lumière renvoyée, soit normalement, soit dans la direction de la réflexion régulière, ne présente pas de polarisation appréciable.

Sous l'incidence 30 degrés, le noir de fumée, le verre noir, le platine platiné, polarisent assez fortement la lumière qu'ils renvoient dans la direction de la réflexion régulière. Mais, dans les mèmes conditions, la céruse, le chromate de plomb, le cinabre, le soufre lavé, ne produisent pas encore d'effet sensible.

Sous l'incidence 70 degrés, toutes les substances que nous avons examinées polarisent dans le plan d'incidence les rayons qu'elles renvoient dans la direction de la réflexion régulière.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

| INCIDENCE, 70°.— Lumière incidente naturelle. | | |
|---|---|--|
| NOM DES SUBSTANCES DIFFUSANTES. | DECRÉ DE POLARISATION du rayon renvoyé dans la direc- tion de la réflexion régulière. | |
| Noir de fumée | 0,25 | |
| Chromate de plomb | | |
| Céruse | 0,45 | |
| Soufre lavé | 0,50 | |
| Cinabre | | |
| Platine platiné | 0,61 | |
| Verre noir dépoli | | |
| | | |

L'incidence restant toujours 70 degrés, si l'on fait mouvoir l'appareil polariscopique dans le plan d'incidence, de manière à observer la composition des rayons renvoyés dans toutes les directions possibles, on reconnaît que pour le soufre, le cinabre et la céruse, la lumière qui revient normalement à la plaque est naturelle. Il en est de même de celle qui se trouve diffusée dans le plan d'incidence dans toutes les directions comprises entre la plaque et la normale du côté du rayon incident. De l'autre côté, la polarisation se montre bientôt, paraît atteindre un maximum dans la direction de la réflexion régulière, mais subsiste encore, même dans les rayons qui rasent la surface.

Avec le platine platiné, il y a très-peu de polarisation dans la direction de la normale; elle apparaît et croît rapidement lorsqu'on se rapproche de la surface du côté de la réflexion régulière. Quand on fait mouvoir, au contraire,

le polariscope dans l'autre sens, la polarisation reste trèsfaible. Pourtant, sous une grande obliquité, il semble qu'elle augmente un peu; mais alors l'image qui est bleue semble virer au rose, et réciproquement: ce qui indique un changement dans le plan de polarisation du rayon diffusé.

Ce fait de l'inversion de couleur ne se reproduit pas avec le noir de fumée. Pour ce corps, les images observées tangentiellement à la plaque, soit à droite, soit à gauche, sont blanches; mais dans la direction de la normale, elles conservent une polarisation très-appréciable.

Ensin, dans le cas de l'incidence rasante, avec toutes les substances essayées, les images vues à travers le polariscope, dans la direction de la réflexion régulière, c'est-à-dire aussi dans une direction rasante, sont blanches. Il n'y a pas ici de polarisation sensible.

Il résulte évidemment des observations précédentes, que si l'on se borne à examiner les rayons renvoyés dans la direction de la réflexion régulière, on pourra, pour les diverses substances mates que nous avons étudiées précédemment, trouver une certaine incidence à laquelle correspondra un maximum de polarisation. Pour le verre noir dépoli, ce maximum répond à l'incidence 56 degrés, et sa valeur absolue nous a semblé supérieure à 0,80. Mais nous n'avons pas fait d'autre détermination de ce genre, parce que nous ne les avons pas crues nécessaires au but que nous nous proposions d'atteindre aujourd'hui.

Dépolarisation de la lumière diffusée par les corps mats.

Nous avons attaché, au contraire, une importance toute particulière à l'étude de la dépolarisation plus ou moins grande que la diffusion peut faire éprouver à des rayons complétement polarisés à l'incidence.

En voici la raison.

Quand il s'agit de miroirs polis, si l'on connaît les nombres R et R', qui représentent les proportions dans lesquelles sont réfléchies, sous un certain angle i, deux rayons polarisés dans les azimuts principaux, on en déduit immédiatement la proportion p, dans laquelle la lumière naturelle se trouve polarisée par réflexion sous ce même angle i. On a, en effet, la relation

$$\frac{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}=p.$$

Réciproquement, si p est donné par l'expérience, le rapport $\frac{R}{R'}$ se trouve par cela même déterminé. Mais cette relation suppose, ce qui a lieu en effet, que la réflexion régulière ne change pas la direction de la vibration d'un rayon polarisé perpendiculairement ou parallèlement à l'incidence.

Dans le cas de la diffusion, les effets de dépolarisation, dont nous voulons actuellement parler, rendent un peu moins simple la relation qui existe entre R, R' et p. Toutefois, il est très-facile de voir que si, en conservant à ces lettres leur signification, on désigne par nR et n'R' les fractions des rayons principaux, qui gardent, après la diffusion, leur polarisation primitive, on aura

$$\frac{n\mathbf{R}-n'\mathbf{R'}}{\mathbf{R}+\mathbf{R'}}=p;$$

d'où

$$\frac{n\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{R}'}-n'}{\frac{\mathbf{R}}{\mathbf{R}'}+1}=p.$$

Par conséquent, quand on aura déterminé n, n' et p par l'expérience, on pourra encore en conclure $\frac{R}{R'}$, sans qu'il soit besoin de passer par des mesures photométriques directes.

Après avoir fait ressortir, par les remarques précédentes, un des avantages que l'on peut retirer de l'étude de la dé-Polarisation par les surfaces diffusantes, nous allons indiquer les résultats auxquels nous ont conduits nos recherches sur ce point.

Incidence normale.

Lorsqu'on fait tomber normalement sur une plaque couverte de céruse ou de soufre lavé, un faisceau complétement polarisé dans un azimut quelconque, on ne retrouve que de très-faibles proportions de lumière polarisée dans les rayons diffusés sous les angles 30 et 70 degrés, et par suite on peut admettre que, avec ces substances et leurs analogues, la dépolarisation se trouve, dans tous les cas, complète ou presque complète. Avec le noir de fumée, le verre noir dépoli, le platine platiné, on obtient des résultats tout autres, ainsi que cela résulte des observations consignées aux tableaux suivants:

| | INCIDENCE | NORMALE. | |
|--|---|--|---|
| par | ARISÉE A L'INCIDENCE allèlement 1 de diffusion. | | aisée a L'incidence nt au plan de diffusion. |
| Angle du rayon diffusé avec la normale. | Valeur de <i>n</i> ou degré de polarisation du rayon diffusé. | Angle du rayon diffusé avec la normale. | valeur de n' ou degré de polarisation du rayon diffusé. |
| Noir | de fumée. | Noir de fumée. | |
| 30° | 0,85 | 3o° | 0,82 |
| 70 | 0,85 | 70 | 0,45 |
| 85 | 0,87? | 85 | 0,19 |
| Verre noir dépoli. | | Verre n | oir dépoli. |
| 3о | 0,87 | 3о | 0,84 |
| 50 | 0,83 | 70 | ი,58 |
| 85 | 0,77 | 85 | 0,40 |
| Plati | Platine platiné. | | re platiné. |
| 3 o | 1 0,81 | 3 o | 0,80 |
| 70 | 0,75 | 70 | 0,58 |
| 85 | 0,56 | 85 | 0,37 |

résulte de ces tableaux :

- •. Que, dans les deux azimuts principaux, la dépolarion est très-faible jusqu'à 30 degrés de la normale;
- ^o. Qu'elle reste, en général, très-faible sous tous les les quand le plan de polarisation primitif est parallèle lui de diffusion;
- ². Qu'elle croît, au contraire, rapidement avec l'oblié du rayon diffusé quand la polarisation primitive est pendiculaire au plan de réflexion.
- n mettant dans la formule

$$\frac{nR-n'R'}{R+R'}=p,$$

ne part, les valeurs de n et n', consignées dans ces taux; d'autre part, celles de p, qui ont été données à la $\frac{1}{2}$ 216, on déduit, pour $\frac{R}{R'}$, celles que nous allons ici scrire:

Incidence normale.

| Nom des substances. | Angles de diffusio | Naleurs de $\frac{R}{R'}$. |
|---------------------|--------------------|-----------------------------|
| | (3o | 1,26 |
| Noir de fumée | } 70 | 4,2 |
| | (85 | 8,64 à 10 |
| | (30 | . 1,1 |
| Verre noir dépoli. | } 70 | 2,71 |
| | 85 | 2,9 |
| | (30 | . 1,02 |
| Platine platiné | · · · { 70 | 1,46 |
| | 85 | 1,74 |

cause des erreurs inévitables que comporte la déteration expérimentale de n, n' et p, les valeurs de $\frac{R}{R'}$ ne sans doute pas très-précises. Ces chiffres indiquent amoins que les valeurs R et R' diffèrent souvent beaup; or l'existence de ces différences est un fait que l'on

peut aisément vérifier par une expérience directe, ainsi qu'il suit :

On polarise dans un plan connu vertical, par exemple, un rayon réfléchi par un héliostat, puis on le reçoit sur une lame de quartz dont la section principale est inclinée à 45 degrés. La lumière complétement naturelle qui en émerge traverse un nouveau spath, qui la bifurque, et donne deux faisceaux égaux, qui se séparent à une distance convenable.

Ces deux faisceaux tombant normalement sur une plaque noircie à la flamme de la térébenthine, ou sur du platine platiné, ou enfin sur du verre noir dépoli, donnent deux images qui ne paraissent égales que dans les cas suivants:

- 1º Quand on les regarde normalement à la plaque;
- 2º Quand, pour les observer, on place l'œil dans un azimut incliné à 45 degrés sur les plans primitifs de polarisation du rayon.

Hors ces cas, les images sont inégales.

Dans un même azimut, la différence de leurs intensités s'accroît avec l'obliquité des rayons qu'elles envoient à l'œil. Et lorsqu'on passe d'un azimut à un autre, on trouve facilement que, toutes choses d'ailleurs égales, la différence dont il s'agit est la plus grande possible quand le plan normal dans lequel on observe est parallèle à celui de la polarisation d'un des deux rayons incidents. C'est alors l'image correspondante à ce rayon qui a le plus d'intensité.

Incidence rasante.

Lorsque l'on cherche à étudier la dépolarisation qu'éprouvent, dans le cas de l'incidence rasante, les rayons renvoyés dans la direction de la réflexion régulière, on la trouve toujours à peu près nulle; en d'autres termes, les rayons qui arrivent à l'œil ont conservé leur polarisation primitive.

Si, au contraire, on analyse les rayons diffusés normale-

ent à la plaque, on les trouve, il est vrai, toujours polaris comme à l'incidence, mais dans une proportion qui vae avec la substance diffusante et le sens de la vibration rimitive.

Voici quelques nombres:

| INCIDENCE RASANTE. | | |
|--------------------|--|--|
| | DEGRÉ DE POLARISATION du rayon renvoyé normalement | |
| NOM DES SUBSTANCES | Cuand la lumière est polarisée parallèlement à l'incidence. | Quand la lumière est polarisée perpendiculairem. à l'incidence. |
| Soufre | 0,10 | Insensible. Insensible. |
| Cinabre | 0,28 | 0,15 |
| Noir de fumée | o, 8 5 | 0,20 |
| Platine platiné | 0,57 | 0,34 |

Lorqu'on s'éloigne de la normale en se rapprochant du ayon réfléchi, la polarisation va en croissant, lentement abord, plus rapidement ensuite.

Elle paraît, au contraire, rester constante, ou même dininuer un peu, quand on se rapproche de la surface du côté u rayon incident. Avec le noir de fumée seul, nous avons ru y reconnaître un léger accroissement dans le cas où la amière est polarisée perpendiculairement au plan d'incience.

Incidence 70 degrés.

Les résultats que l'on obtient quand l'incidence est 10 degrés, sont ce que l'on peut attendre d'après la marche lue nous venons d'assigner au phénomène dans les cas imites ci-dessus examinés.

Le tableau suivant indique ce qui reste de polarisation mx rayons renvoyés dans la direction de la réflexion réjulière

| | DECRÉ DE POLARISATION du rayon ronvoyé dans la direction de la réflexion régulière | |
|--|--|--|
| NOM DES SUBSTANCES. | Quand la lumière est polarisée parallèlement à l'incidence. | Quand la lumière est polarisée per- pendiculairement à l'incidence. |
| Soufre lavé. Cinabre Céruse. Noir de fumée Verre noir dépoli Platine platiné | 0,86 0,80 0,99 | 0,40 0,54 0,54 0,96 0,90 0,96 |

Nous avons rapproché ces nombres de ceux qui indiquent dans quelle proportion les substances précédentes polarisent la partie d'un faisceau primitivement naturel, qu'ils renvoient, toujours lors de l'incidence 70 degrés, dans la direction de la réflexion régulière, et nous avons obtenu les valeurs suivantes pour les rapports des quantités R et R' précédemment définies:

| NOM DES SUBSTANCES. | happonts des diffusions éprouvées sous l'angle 70° par les rayons polarisés dans les azimuts princi pa ux, ou valeur de R/1. |
|---------------------|--|
| Soufre | 3,1 2,8 1,6 4,2 |

Ici, comme pour la chaleur, la dépolarisation par diffusion est plus forte, dans les circonstances où nous nous sommes placés, lorsque les rayons incidents sont polarisés perpendiculairement que lorsqu'ils sont polarisés parallèlement au plan de réflexion.

Il est un autre fait sur lequel nous appellerons aussi l'attention.

Lorsqu'on fait tomber sur une plaque diffusante noire, noir de fumée, verre noir, platine platiné, ou sur une plaque diffusante blanche comme la céruse, deux rayons voisins, égaux et polarisés dans les azimuts principaux, leurs images paraissent de même teinte, sous quelque angle qu'on les regarde.

Il en est autrement si la plaque diffusante est colorée. Alors la tache formée par le rayon polarisé perpendiculairement au plan de réflexion est plus riche en couleur que l'autre. Celle-ci, au contraire, est plus lumineuse, mais elle est lavée de blanc.

On peut conclure de là que les rayons de diverses nuances ne sont pas diffusés dans les mêmes proportions et suivant les même lois; mais c'est là un point que nous n'avons pas étudié à fond, et sur lequel nous n'insisterons pas.

Pour terminer, nous remarquerons que, dans toutes les recherches précédentes, nous avons étudié la diffusion sur des corps granuleux ou en poudre, et qu'une induction légitime permet de conclure que, dans des circonstances peu différentes, la marche des phénomènes serait encore la même. Il en serait tout autrement si on l'étudiait sur les corps polis. Ici, comme M. Arago l'a annoncé (Physique de M. Biot, tome IV, page 315), la polarisation des rayons diffusés peut être perpendiculaire au plan de réflexion. Nous avons eu souvent l'occasion de vérifier ce fait, et de plus nous avons constaté que pour observer le phénomène tel que le décrit M. Arago, il faut ordinairement se placer à une certaine distance angulaire de la direction qui correspond à la réflexion spéculaire. En se rapprochant de celle-ci, dans un sens ou dans l'autre, on trouve deux points neutres au'delà desquels ou, si on l'aime mieux, entre lesquels la polarisation est parallèle au plan de diffusion. La position de ces points neutres dépend de la nature du miroir et de la manière dont il a été travaillé.

Lorsque, sans changer la substance, on la prend de plus en plus dépolie, on voit les points neutres embrasser une étendue de plus en plus grande autour de la réflexion régulière, et l'on passe ainsi par degrés à ce que nous avons vu sur les corps en poudre. Mais le poli n'est pas seul influent; car certaines plaques bien réfléchissantes peuvent se comporter à peu près comme les corps mats.

Dans ce travail, nous avons voulu nous borner à examiner les phénomènes de diffusion par réflexion. Sans anticiper sur un sujet différent, nous croyons devoir indiquer que, si la lumière solaire tombe normalement sur une mince couche de noir de sumée, les rayons diffusés dans une direction rasante, soit par réflexion, soit par transmission, sont polarisés dans le plan qui passe par la normale et par l'œil, et que si elle tombe sur une mince seuille d'or, les premiers sont polarisés dans ce même plan, et les rayons verts transmis sont polarisés dans un plan perpendiculaire.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le Stibméthyle et ses combinaisons; par M. Landolt (1).

L'existence du stibéthyle, obtenu par MM. Lœwig et Schweitzer (2), faisait prévoir la possibilité d'obtenir un composé analogue dans la série du méthylène. Ce composé,

⁽¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharmacie, nouvelle série, tome II, page 91-

⁽²⁾ Annales de Chimie et de Physique, 3e série, tome XXXIV, page 91.

e stibméthyle, existe et a été préparé par M. Landolt. Les expériences de ce chimiste offrent le plus haut intérêt, nonseulement parce qu'elles complètent une série que la théorie faisait entrevoir, mais surtout parce qu'elles ont conduit à la découverte de composés nouveaux, bases énergiques dont la composition et les propriétés sont extrêmement remarquables.

Pour préparer le stibméthyle, M. Landolt se sert d'un procédé et d'un appareil semblables à ceux qu'ont employés MM. Lœwig et Schweitzer pour la préparation du stibéthyle. De l'iodure de méthyle pur et anhydre a été distillé dans un petit ballon, avec un mélange d'antimoniure de potassium et de sable quartzeux. Au moment du contact, il se manifeste ordinairement une réaction très-vive, par suite de laquelle l'excès d'iodure de méthyle se volatilise. Le stibméthyle passe à la distillation, lorsqu'on chauffe le ballon.

Le stibméthyle est un liquide incolore, dense et doué d'une odeur particulière. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout difficilement dans l'alcool et facilement dans l'éther. A l'air, il répand des vapeurs blanches abondantes, s'enflamme ensuite et brûle avec une flamme blanche, en séparant de l'antimoine métallique.

Comme le stibéthyle, il se combine avec 2 équivalents d'oxygène pour former une base saturant 2 équivalents d'acide. Il forme avec 2 équivalents de soufre, de chlore, de brome, d'iode, des combinaisons analogues, par leur constitution et leurs propriétés, aux combinaisons correspondantes de stibéthyle.

L'intérêt que présente le travail de M. Landolt découle particulièrement de l'observation suivante: Lorsque dans la préparation du stibméthyle on recueille dans le même ballon l'iodure de méthyle qui passe d'abord et le stibméthyle qui se volatilise ensuite, on observe une légère ébullition, et le mélange liquide se prend, au bout de peu de temps, en une masse cristalline parfaitement blanche.

L'examen de ces cristaux a fait voir qu'ils n'appartiennent pas à la série du stibméthyle, mais que leur composition doit être représentée par la formule

On peut les obtenir très-facilement en ajoutant peu à peu du stibméthyle à de l'éther méthyliodhydrique (iodure de méthyle). M. Landolt s'est assuré qu'on peut obtenir une combinaison semblable SbE⁴, I, dans la série de l'éthyle, en combinant directement l'iodure d'éthyle au stibéthyle. Il admet que les cristaux que MM. Lœwig et Schweitzer ont obtenus en petite quantité dans la préparation du stibéthyle, et dont la véritable nature leur a échappé, ne sont autre chose que la combinaison dont il s'agit. Dans ces combinaisons, l'éthyle et le méthyle peuvent se remplacer, comme on peut s'y attendre. En ajoutant de l'iodure de méthyle à du stibéthyle, on obtient la combinaison

$$Sb \left\{ \frac{E^3}{Me} \right\} I.$$

L'auteur se propose de décrire, dans un prochain Mémoire, les combinaisons dérivées du stibéthyle. Dans le travail important dont nous communiquons les résultats, il s'est borné à l'étude des combinaisons dérivées du stibméthyle et qui renferment un groupe, Sb Me⁴, le stibméthylium, véritable radical organique correspondant à l'ammonium.

Oxyde de stibméthylium. — Le stibméthylium se combine à l'oxygène pour former une base puissante. Pour l'obtenir, on ajoute à la solution aqueuse de l'iodure (Sb Me') I de l'oxyde d'argent récemment précipité. Dès qu'il ne se forme plus d'iodure d'argent, on filtre la liqueur et on l'évapore sous la machine pneumatique. L'oxyde de stibméthylium reste sous la forme d'une masse blanche cristalline, qui ne le cède en rien à la potasse, par rapport à l'énergie de ses propriétés alcalines. Sa causticité est extrême; il glisse entre les doigts, dont il attaque l'épiderme.

ll est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Lorsqu'on évapore la dissolution au contact de l'air, elle attire l'acide carbonique et fait ensuite effervescence avec les acides. Une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique qu'on approche de la surface du liquide s'entoure de fumées blanches, quoique la base ne soit que trèspeu volatile.

Chaussé rapidement dans un tube bouché, l'oxyde de stibméthylium laisse dégager des vapeurs qui s'enslamment à l'air, en déposant de l'antimoine métallique (1).

Lorsqu'on le chausse graduellement, il se volatilise sans décomposition.

Sa solution aqueuse possède l'odeur et la saveur des lessives alcalines. Elle bleuit momentanément le papier rouge; elle déplace instantanément l'ammoniaque de ses combinaisons. La baryte ne la sépare pas de l'iodure. La chaux et l'oxyde de plomb sont précipités instantanément par l'oxyde de stibméthylium. L'oxyde de zinc, précipité d'abord, se dissout quand on ajoute un excès de base. Dans les sels de cuivre, il se forme un précipité d'hydrate d'oxyde de cuivre nsoluble dans un excès. Les sels d'oxydule de mercure sont précipités en noir, les sels d'oxydede mercure en jaune; avec es sels d'argent, il se forme un précipité brun-noir insouble dans un excès du réactif précipitant. Avec le chlorure e platine, la dissolution d'oxyde de stibméthylium donne, omme la potasse, un précipité jaune. Lorsqu'on fait bouillir ette dissolution avec du soufre, on obtient une liqueur

$$\left\{ \begin{array}{l} C^{2} & H^{4} \\ C^{3} & H^{6} \\ C^{2} & H^{4} \\ C^{3} & H^{4} \end{array} \right\} \text{Sb 0, HO} = 2 \text{ HO } + \left\{ \begin{array}{l} C^{2} & H^{4} \\ C^{2} & H^{4} \\ C^{4} & H^{5} \end{array} \right\} \text{Sb.}$$
(A. W.)

⁽¹⁾ Si cette décomposition était analogue à celle que M. Hofmann a bservée avec l'oxyde de tétraméthylammonium correspondant à l'oxyde de tibméthylium, il devrait se former de l'eau et du biméthyléthylostibyle en ertu de la réaction suivante:

jaune, dont l'acide chlorhydrique étendu précipite du soufre et dégage de l'hydrogène sulfuré. En général, cette base se confond tellement, par ses caractères, avec la potasse, qu'il serait difficile de l'en distinguer par des essais purement qualitatifs.

L'oxyde de stibméthylium forme, avec les acides, des sels neutres et acides qui ressemblent beaucoup aux sels de potasse correspondants, avec lesquels ils sont isomorphes. On les obtient, soit directement, soit par double décomposition.

Sulfate acide d'oxyde de stibméthylium. — Lorsqu'on ajoute à une dissolution d'iodure de stibméthylium une dissolution bouillante de sulfate d'argent, aussi longtemps qu'il se forme un précipité d'iodure d'argent, et qu'on évapore la liqueur filtrée au bain-marie, on obtient un sel cristallisé en belles tables carrées, dont les angles sont tronqués par des facettes. Ces cristaux sont très-durs; ils se dissolvent facilement dans l'eau et assez facilement dans l'alcool. Ils ont une saveur très-acide et un arrière-goût amer. Ils renferment

(Sb Me4) O, HO, 2 SO3.

Lorsqu'on sature la dissolution concentrée du sel acide avec de l'oxyde de stibméthylium, la réaction acide disparaît complétement, et il se forme du sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium qu'on peut précipiter de la dissolution en y ajoutant de l'alcool. Il se sépare des gouttes oléagineuses qui se solidifient à l'air. Ce sel cristallise en prismes à quatre pans et est isomorphe avec le sulfate de potasse.

Nitrate d'oxyde de stibméthylium. — On obtient ce sel par double décomposition, en ajoutant du nitrate d'argent à de l'iodure de stibméthylium. Il cristallise en petites aiguilles solubles dans l'eau, et possédant une saveur acre et amère. Lorsqu'on le chausse, il brûle avec déslagration.

Carbonate acide d'oxyde de stibméthylium. — On obtient ce sel en saturant complétement par l'acide carbonique la dissolution aqueuse de la base. Il cristallise en petites aiguilles groupées en étoiles et possédant une saveur amère. Il ne donne pas de précipité avec les sels de magnésie neutres.

Iodure de stibméthylium (Sb Me') I. — Cette combinaison se forme toutes les fois que l'on met en contact le stibméthyle avec de l'iodure de méthyle. La masse blanche cristalline que l'on obtient est séchée entre du papier et purifiée par une nouvelle cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool.

Cette combinaison cristallise en très-belles tables hexagonales, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, difficilement solubles dans l'éther. Ces cristaux ont une saveur salée avec un arrière-goût amer. Lorsqu'on les chauffe dans un tube bouché, ils dégagent des vapeurs qui s'enflamment spontanément à l'air avec formation d'acide antimonieux. La solution aqueuse de l'iodure de stibméthylium précipite par les sels d'argent. Avec le sublimé corrosif, elle donne un précipité d'iodure de mercure, en formant du chlorure de stibméthylium. Les acides en séparent de l'iode.

Chlorure de stibméthylium (Sb Me^{*}) Cl. — On l'obtient en évaporant l'iodure de stibméthylium avec de l'acide chlorhydrique concentré ou, par double décomposition, en traitant ce sel par le sublimé corrosif, ou, mieux encore, en saturant une dissolution de l'oxyde pur avec de l'acide chlorhydrique. Par l'évaporation de la solution, on obtient des cristaux incolores, amers, très-solubles dans l'alcool, tout à fait insolubles dans l'éther.

Recherches sur quelques produits dérivés de l'Acide hippurique; par MM. Nicolas Socoloff et Adolphe Strecker (1).

On a émis différentes hypothèses sur la constitution de l'acide hippurique. Comme cet acide se dédouble facilement en fournissant des produits de nature fort variable sous l'influence de divers réactifs, les chimistes, se fondant sur l'une ou l'autre de ces décompositions, ont admis différents groupements dans la molécule de l'acide hippurique.

M. Fehling, ayant observé que le peroxyde de plomb dédouble l'acide hippurique en benzamide et en acide carbonique, a admis, dans la molécule de l'acide hippurique, l'existence de la benzamide toute formée, et combinée à un acide capable de se transformer facilement en acide carbonique sous l'influence de l'oxygène. Cette constitution s'exprimerait par les formules suivantes:

C'4 H'7 Az O'2 benzamide;
C'4 H'2 O'4 acide fumarique.

C'18 H'9 Az O'6 acide hippurique.

Comme l'acide fumarique n'éprouve aucune altération lorsqu'on le fait bouillir avec le peroxyde de plomb et de l'eau, il est clair que l'hypothèse de M. Fehling n'est pas suffisamment appuyée par la réaction sur laquelle elle se fonde.

M. Pelouze admet que l'acide hippurique renferme: .

C' H Az acide prussique;
C' H Az acide formique.

C18 H9 Az O6 acide hippurique.

Cette hypothèse trouve son principal appui dans la production de l'acide prussique par la distillation sèche de l'acide hippurique et dans la formation de l'acide benzoïque, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, lorsqu'on traite

⁽t) Communique par les auteurs.

l'acide hippurique par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique étendu. D'après cette manière de voir, l'acide hippurique aurait une constitution analogue à celle de l'acide lactique ou de l'acide amygdalique, qui renferment une aldéhyde unie aux éléments de l'acide formique. Mais il faut se rappeler que l'acide hippurique ne se dédouble pas en une aldéhyde sous l'influence des réactifs oxydants, comme on l'observe pour les acides lactique et amygdalique. Cette différence dans les propriétés semble indiquer une différence dans la constitution.

Depuis que M. Dessaignes a trouvé que, sous l'influence des acides et des alcalis bouillants, l'acide hippurique se dédouble en acide benzoïque et en glycocolle (sucre de gélatine), la plupart des chimistes l'envisagent comme une combinaison conjuguée renfermant les éléments du sucre de gélatine unis à ceux de l'acide benzoïque avec élimination de 2 équivalents d'eau. Seulement, comme Berzelius l'a déjà fait remarquer, il devient difficile d'interpréter dans cette hypothèse la réaction qu'exerce le peroxyde de plomb sur l'acide hippurique.

En somme, quelle que soit la manière dont on ait envisagé la constitution de cet acide, on s'accorde à y admettre un groupe benzoïque, renfermant 14 équivalents de carbone, uni à un autre groupe qui n'en renferme que 4, et qui peut se dédoubler en 2 molécules renfermant chacune 2 équivalents de carbone. Les hypothèses précédentes se distinguent principalement en cela, qu'elles font entrer l'azote à l'état de combinaison intime, tantôt avec l'un des groupes, tantôt avec l'autre.

Mais si l'on se rappelle que, suivant les réactions auxquelles on soumet l'acide hippurique, l'azote peut être transporté indifféremment sur l'un ou sur l'autre groupe, il semble plus rationnel d'admettre que cet élément n'est pas intimement uni à l'un ou l'autre de ces groupes, mais bien à la combinaison conjuguée tout entière qu'ils peuvent former. Partant de ce point de vue ingénieux, les auteurs ont envisagé l'acide hippurique comme l'amide d'un acide conjugué, C¹8 H8 O8. Pour isoler cet acide, M. Strecker fait réagir sur l'acide hippurique l'acide nitreux, qui décompose les amides avec tant de facilité. L'acide qui se forme dans cette circonstance renferme, en esset, C¹8 H8 O8, et a reçu le nom d'acide benzoglycolique.

Pour préparer l'acide hippurique qui a servi à ces expériences, les auteurs font bouillir l'urine de cheval pendant quelques instants avec un lait de chaux, la filtrent et la neutralisent avec soin par l'acide chlorhydrique. La liqueur neutre est ensuite évaporée, et traitée par l'acide chlorhydrique après le refroidissement. L'acide hippurique se sépare; il suffit de le laver avec un peu d'eau froide pour l'avoir presque incolore et parfaitement propre aux expériences suivantes.

L'acide hippurique sec est broyé dans un mortier avec de l'acide nitrique du commerce, et la bouillie ainsi obtenue est introduite dans une éprouvette, de manière à en remplir la moitié. Lorsqu'on fait passer dans ce liquide un courant de bioxyde d'azote, ce gaz est absorbé, et l'on voit se dégager aussitôt de petites bulles de gaz azote. L'acide hippurique, d'abord délayé dans le liquide, se dissout peu à peu, et la liqueur finit par devenir limpide. On arrête l'expérience dès que la dissolution prend une teinte verte. Une partie de l'acide benzoglycolique se dépose pendant l'opération, mais la plus grande partie ne se sépare que lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à la liqueur acide. On filtre et on lave l'acide qui s'est séparé, avec de l'eau froide, tant que celle-ci enlève de l'acide azotique.

L'acide benzoglycolique, ainsi préparé, est grenu, cristallin et faiblement coloré en jaune. Pour le purifier, on le délaye dans l'eau, et on le sature avec un lait de chaux. Il se forme, à froid, une bouillic épaisse qui se dissout lorsqu'on chausse, pour se séparer, par le refroidissement,

en longues et fines aiguilles. On purifie ces cristaux en les lavant à l'eau froide et en les comprimant entre du papier. Il suffit de les dissoudre dans l'eau, et de décomposer la dissolution à froid par l'acide chlorhydrique, pour en séparer l'acide benzoglycolique sous la forme d'une poudre blanche cristalline. On obtient des cristaux plus volumineux en dissolvant le sel de chaux dans l'alcool, et en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur. Après avoir séparé le sulfate de chaux par le filtre, on abandonne la liqueur alcoolique à l'évaporation spontanée; elle laisse déposer l'acide benzoglycolique sous la forme de prismes volumineux et incolores, dont les angles sont de 37°, 40 et 142°, 20. Ordinairement les cristaux prennent la forme de tables minces, par le développement de deux faces opposées aux dépens des autres.

La composition de l'acide benzoglycolique se représente, d'après les analyses des auteurs, par la formule

La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\frac{\text{C}^{18} \text{ H}^{9} \text{ Az } \text{O}^{6} + \text{ Az } \text{O}^{3}}_{\text{Ac. hippurique.}} = \underbrace{\frac{\text{C}^{18} \text{ H}^{8} \text{ O}^{8} + \text{ HO} + 2 \text{ Az.}}_{\text{Ac. benzoglycoliq.}}}_{\text{Ac. benzoglycoliq.}}$$

Cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau chaude le dissout plus facilement, mais le décompose peu à peu. Lorsqu'on le chausse avec une petite quantité d'eau, il fond en un liquide oléagineux. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Chausse sur une seuille de platine, il fond et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A une température plus élevée, il dégage des vapeurs qui provoquent la toux et qui renserment de l'acide benzoïque. Il reste un léger résidu de charbon facile à incinérer.

Les auteurs ont préparé et analysé les sels suivants, formés par l'acide benzoglycolique.

Benzoglycolate de potasse. — Tables très-minces et fort solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Benzoglycolate de soude, C¹⁸ H⁷ O⁷, Na O, 6 HO. --- Grandes tables rhomboïdales.

Benzoglycolate de chaux, C¹⁸ H⁷ O⁷, CaO. HO. — Aiguilles fines et soyeuses groupées en étoiles. Ce sel possède au plus haut degré la propriété de former des dissolutions sursaturées; des liqueurs parfaitement froides se prennent quelquefois en masse, après avoir été filtrées. A 120 degrés, le benzoglycolate de chaux perd son eau de cristallisation.

Benzoglycolate de baryte, C¹⁸ A⁷O⁷, BaO, 2 HO. — Aiguilles fines et soyeuses.

Benzoglycolate de magnésie. — Aiguilles très-fines et très-volumineuses.

Benzoglycolate de fer, 3 (C18 H7 O1) 2 Fe2 O3.— Précipité rouge volumineux.

Benzoglycolate de zinc, C¹⁸ H⁷ O⁷, Zn O. — Longues et fines aiguilles incolores.

Benzoglycolate de cuivre. — Belles tables rhomboïdales bleues.

Benzoglycolate de plomb. — Lorsqu'on mélange du benzoglycolate de chaux avec de l'acétate de plomb, il se forme un précipité volumineux, soluble dans l'eau bouillante. Une dissolution de ce précipité, faite à froid, dans une grande quantité d'eau, a laissé déposer successivement à l'état cristallisé les combinaisons

2 (
$$C^{18} H^7 O^7$$
) 3 Pb O + 3 HO et $C^{18} H^7 O^7$ Pb O.

Benzoglycolate d'argent, C¹⁸ H' O', Ag O. — Précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristal lise en cristaux très-fins et très-petits.

La composition des benzoglycolates fait voir que l'acide benzoglycolique est monobasique, et que, par conséquent, sa capacité de saturation ne dissère pas de celle de l'acide hippurique. Il y a là une particularité digne de remarque; car ordinairement l'acide amidé sature 1 équivalent de base de moins que l'acide libre. L'acide hippurique étant monobasique, l'acide benzoglycolique devrait être bibasique.

. Au reste, ce fait n'est pas isolé. L'acide aspartique sature autant de base que l'acide malique, dont il constitue l'acide amidé; les mêmes relations existent entre l'acide salicylique et son acide amidé.

Produits de décomposition de l'acide benzoglycolique.

Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec de l'eau à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, il se décompose en acide benzoïque et en un nouvel acide, homologue avec l'acide lactique, et qu'on a désigné sous le nom d'acide glycolique. L'équation suivante rend compte de cette réaction intéressante:

Pour que la décomposition de l'acide benzoglycolique soit bien complète, il est nécessaire de prolonger l'ébullition de l'acide pendant quelques jours.

Par la concentration et le refroidissement, la liqueur laisse déposer de l'acide benzoïque. L'eau mère d'où cet acide s'était déposé a été neutralisée par du carbonate de baryte, filtrée et concentrée. Au bout de quelques jours, la liqueur sirupeuse a laissé déposer des croûtes blanches, dures, cristallines, formant le sel de baryte du nouvel acide.

Lorsqu'on le chauffe, ce sel fond en un liquide parfaitement incolore, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. A une température plus élevée, il se décompose en se boursouflant. Sa composition se représente Par la formule

Pour en retirer l'acide glycolique, on ajoute à la disso-

lution aqueuse de l'acide sulfurique tant qu'il se forme un précipité; on filtre et l'on évapore au bain-marie. Le résidu sirupeux se dissout complétement dans l'éther, et la solution éthérée, évaporée au bain-marie, laisse l'acide glycolique sous la forme d'un liquide sirupeux, qui refuse de cristalliser.

Cet acide se mêle avec l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il possède une saveur acide très-prononcée, et ne donne de précipités avec aucun sel métallique. Ces caractères le rapprochent beaucoup de l'acide lactique, dont il se distingue cependant par la réaction suivante : lorsqu'on verse de l'acétate de plomb dans une solution d'acide glycolique, et qu'on ajoute un excès d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc floconneux. L'acide lactique ne donne pas de précipité dans les mêmes circonstances. Le glycolate de zinc, que l'on peut obtenir en faisant réagir l'acide glycolique étendu sur le carbonate de zinc, se présente sous la forme de croûtes cristallines. Les cristaux isolés sont de petits prismes incolores et transparents qui renferment

$$C^4H^3O^5$$
, $ZnO + 2HO$.

A 100 degrés, ils perdent leur eau de cristallisation.

Les propriétés et la composition de ce sel de zinc rapprochent l'acide glycolique de l'acide lactique (modification extraite du liquide musculaire) avec lequel il est d'ailleurs homologue. Il est difficile de décider, quant à présent, si l'on doit le considérer comme un acide monobasique, ou s'il convient de l'envisager comme un acide bibasique en doublant sa formule

Si l'on pouvait envisager l'acide lactique comme une combinaison conjuguée d'acide formique avec l'aldéhyde acétique, l'acide glycolique serait la combinaison correspondante renfermant l'aldéhyde formique. Les formules ntes expriment ces relations:

$$C^{6} H^{6} O^{6} = C^{2} H^{2} O^{4} + C^{4} H^{4} O^{2}$$
Ac. lactique.
$$C^{6} H^{4} O^{6} = C^{2} H^{2} O^{4} + C^{2} H^{2} O^{2}$$
Ac. glycoliq.
Ac. formique.
Aldéhyde formiq.

acide glycolique se produit aussi par l'action de l'acide ux sur le glycocolle. La réaction se représente par la ule suivante :

$$C^4 H^5 Az O^4 + Az O^3 = C^4 H^4 O^6 + HO + 2 Az.$$

dédoublement si facile de l'acide benzoglycolique en benzoïque et en acide glycolique a fait penser aux irs que cet acide pourrait peut-être se régénérer par on mutuelle des produits dans lesquels il se décom-Le manque de matière les a empêchés de vérifier supposition par une expérience directe. Ils ont ceant quelques raisons de croire que leur hypothèse est ée; car l'acide lactique, l'homologue de l'acide glyco-, paraît pouvoir se combiner directement à l'acide bene. Du moins, le mélange des deux acides chauffé penquelque temps à 180 degrés, jusqu'à ce qu'il ne dégage d'eau, se prend, par le refroidissement, en une masse euse, qui renserme un acide Cº0 H¹0 O8, que les auappellent benzolactique, et qui est l'homologue de le benzoglycolique. Cet acide, que les auteurs se proit d'étudier, se produit en vertu de la réaction sui-

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur les propriétés diamagnétiques de la Flamme et des Gaz (1); par M. Faraday (2).

On sait que M. Bancalari est le premier observateur qui ait constaté une action du magnétisme sur les corps gazeux, en démontrant qu'une flamme, c'est-à-dire un gaz incandescent, tend à s'éloigner du pôle d'un électroaimant. Cette expérience a été faite le 21 septembre 1847, devant le congrès scientifique italien, réuni à Venise, et publiée peu de temps après dans divers Recueils scientifiques.

1

M. Faraday, après avoir répété l'expérience de Bancalari, chercha d'abord à la généraliser en étudiant l'action des électro-aimants sur les gaz échaussés ou refroidis audessous de la température ambiante. A cet esset, il dirigea un courant d'air chaud sur un thermomètre placé entre les pôles d'un électro-aimant. Au moment où l'aimantation sut établie, l'abaissement du thermomètre indiqua que le courant s'était éloigné de la ligne des pôles, et, en déplaçant le thermomètre, il sut possible de reconnaître que ce courant s'était partagé en deux autres, situés des deux côtés de la ligne des pôles. L'air froid, au contraire, tendait à se rapprocher de la ligne des pôles.

M. Faraday ne conclut pas de ces expériences que l'air chaud et les flammes fussent effectivement repoussés par

⁽¹⁾ Philosophical Magazine, 3e série, tome XXXI, page 401 (1847).

⁽²⁾ Nous croyons devoir donner un extrait succinct de ce Mémoire, bien qu'il soit déjà ancien de plusieurs années, afin de faire connaître aux lecteurs de ces Annales l'ensemble des travaux de M. Faraday sur la question du magnétisme des gaz. (V.)

lectro-aimants. En esset, des expériences antérieures variées lui avaient fait voir qu'un même corps pouvait rocher ou s'éloigner des pôles d'un aimant, suivant la re du milieu liquide où il se trouvait plongé (1). Il réit donc simplement des expériences précédentes, que on du magnétisme sur les gaz dépendait de leur temure, sans que cette action sût déterminée. Les phénos s'expliquaient également bien, soit en admettant 'air sût d'autant plus diamagnétique, c'est-à-dire d'auplus repoussé que sa température était plus élevée, soit lmettant qu'il sût d'autant moins magnétique, c'est-à-d'autant moins attiré.

ur étudier ensuite l'action du magnétisme sur les gaz, araday fit usage de la même méthode. Il dirigea un cougazeux dans l'air au voisinage des pôles d'un électront, et détermina le changement de direction produit 'aimantation. Pour reconnaître la position du courant ix, il faisait passer le gaz, avant de le laisser dégager l'atmosphère, sur un fragment de papier imbibé d'achlorhydrique, et il cherchait à le recevoir dans un tube de verre contenant un papier imbibé d'ammone; lorsque ce tube se trouvait sur la direction du cougazeux, il en était averti par la formation de vapeurs el ammoniac. Il était possible de constater ainsi les gements de direction du courant gazeux.

tableau suivant contient les résultats des expériences:

| Azote | Faiblement repoussé. |
|------------------|----------------------|
| Oxygène | Fortement attiré. |
| Hydrogène | Fortement repoussé. |
| Acide carbonique | Repoussé. |
| Oxyde de carbone | Douteux (2 |

Transactions philosophiques pour 1846, page 44.

J'oxyde de carbone ayant à peu près la même densité que l'air, un t de ce gaz tend à se diffuser dans tous les sens, et il est difficile Connaître la direction.

de Chim. et de Phys., 3º série, v XXXIV. (Février 1852.) 16

| Protoxyde d'azote | Repoussé. |
|-----------------------------|---------------------|
| Bioxyde d'azote Gaz nitreux | Douteux. |
| Gaz oléfiant | Repoussé. |
| Gaz à éclairage | Fortement repoussé. |
| Gaz sulfureux | Repoussé. |
| Acide chlorhydrique | Repoussé. |
| Acide iodhydrique | Repoussé. |
| Acide fluosilicique | Repoussé. |
| Gaz ammoniac | Repoussé. |
| Chlore | Repoussé. |
| Vapeur d'iode | Repoussée. |
| Vapeur de brome | Repoussée. |
| Cyanogène | Repoussé. |

Afin de mieux comparer les gaz les uns aux autres M. Faraday introduisit les pôles de son électro-aimant eles tubes conducteurs du gaz dans une boîte de carton remplie successivement de divers gaz, de façon à observer leffets produits dans d'autres milieux que l'air atmosphrique. Les tableaux suivants contiennent les résultats dexpériences:

| I. | Milieu | amb | iant | : | Acide carbonique. | |
|----|------------|-----|------|---|-------------------|--|
| | | | | | Attirá | |

| im | Aune. |
|---------------------|-----------|
| Oxygène | Attiré. |
| Bioxyde d'azote | Attiré. |
| Hydrogène | Repoussé. |
| Gaz oléfiant | Repoussé. |
| Gaz à éclairage | Repoussé. |
| Acide chlorhydrique | Repoussé. |
| Oxyde de carbone | Repoussé. |
| Protoxyde d'azote | Repoussé. |
| | |

Air

| II. — Milieu | ambiant : | Gaz à | éclairage. |
|--------------|-----------|-------|------------|
|--------------|-----------|-------|------------|

| Air | Faiblement attire |
|------------------|-------------------|
| Oxygène | Fortement attiré |
| Azote | Attiré. |
| Gaz oléfiant | Repoussé. |
| Oxyde de carbone | Repoussé. |

Acide carbonique.....

III. - Milieu ambiant : Hydrogène.

| Air | Attiré. |
|---------------------|-------------------|
| Oxygène | Fortement attiré. |
| Azote | Attiré. |
| Protoxyde d'azote | Repoussé. |
| Gaz ammoniac | Repoussé. |
| Chlore | Repoussé. |
| Acide chlorhydrique | Repoussé. |
| Oxyde de carbone | Repoussé. |
| Acide carbonique | Repoussé. |
| Gaz oléfiant | Repoussé. |

msemble des expériences indiquait que l'attraction ente exercée sur l'oxygène était plus forte que l'action ée sur aucun autre gaz. M. Faraday en conclut que 3ène était moins diamagnétique ou plus magnétique ous les autres gaz; mais il fit remarquer lui-même que echerches ne fournissaient aucun moyen de choisir ces deux hypothèses.

Faraday termine son Mémoire par quelques mots s à l'influence que la différence des propriétés maques de l'air chaud et de l'air froid peut exercer sur les ements de l'atmosphère.

Recherches expérimentales sur l'Électricité , 25° série; par M. Faraday (1).

Lu à la Société royale de Londres, le 28 novembre 1850 (2).

Constance du volume des gaz sous l'action du magnétisme.

sait que M. Plücker a annoncé en 1849 que l'air vait un accroissement sensible de volume, lorsqu'il

[·]ansactions philosophiques pour 1851, page 7.

ous croyons devoir rappeler que le Mémoire de M. Edmond Becur le Magnétisme des gaz, inséré au tome XXXII des Annales, a
enté à l'Académie des Sciences le 4 août 1850.

(V.)

était soumis à l'action du magnétisme (1). Si cette expérience était exacte, elle devrait évidemment faire ranger l'air dans la classe des corps diamagnétiques, ainsi que les gaz qui se comporteraient de la même manière; s'il existait des gaz magnétiques, ils devraient au contraire, dans les mêmes circonstances, présenter une diminution de volume. L'importance de la question a conduit M. Faraday à reprendre les expériences de M. Plücker.

M. Faraday a d'abord recherché si le gaz placé autour des pôles d'un aimant éprouve une dilatation ou une contraction qui soit de nature à modifier la marche d'un rayon de lumière passant au voisinage des pôles. A cet effet, il a dirigé vers une petite ouverture, fortement éclairée par une lampe, une lunette de 46 pouces de longueur focale et de 3 pouces de diamètre, de telle façon que les rayons venus de l'ouverture à l'objectif dussent passer auprès des pôles d'un électro-aimant très-énergique. Un excellent micromètre permettait d'apprécier le moindre déplacement de l'image de l'ouverture. Malgré toutes ces précautions, aucun déplacement n'a été observable lorsqu'on a fait passer dans les fils de l'électro-aimant le courant de 20 couples de Grove.

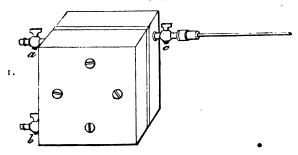
Les pôles de l'électro-aimant étant environnés d'oxygène, d'azote, d'hydrogène ou de gaz à éclairage, l'expérience n'a pas cessé de donner le même résultat négatif.

Au reste, cette méthode expérimentale n'offrait pas une grande sensibilité, ainsi que M. Faraday l'a reconnu luimême, en examinant les réfractions produites par l'air dilaté au voisinage d'un corps chaud. Il était nécessaire d'exa-

⁽t) Le Mémoire de M. Plücker où est insérée cette observation se trouve dans le tome LXXIII des Annales de Poggendorff. L'extrait des travaux de M. Plücker, qui a été imprimé dans les Annales de Chimie et de Physique, sait mention de l'expérience. Dans ses dernières publications, M. Plücker a reconnu lui-même qu'il avait été induit en erreur, et que la dilatation apparente du gaz était due au changement de capacité de l'enveloppe. (V.)

er les faits annoncés par M. Plücker au moyen de la hode dont ce physicien avait fait usage.

fin de rendre sensible la plus faible action, M. Faraday it usage d'une disposition par laquelle le gaz était en tact immédiat avec l'électro-aimant. Deux pièces de fer rées de 3 pouces de côté et de 1 pouce d'épaisseur ent appliquées sur une sorte de cadre en cuivre de ouces de côté et de ½ de ligne d'épaisseur, et fixées de fortes vis en cuivre, fig. 1. L'espace limité entre

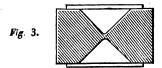


deux pièces de fer et le cadre devait être rempli de A cet esset, cet espace communiquait par des canaux isés dans le fer avec deux robinets a et b, servant à inluire ou à retirer les gaz; il communiquait également : un troisième robinet c, sur lequel était fixé un tube llaire en verre. La fig. 2 représente un dessin de ce



la couche gazeuse se trouvant perpendiculaire à la ligne des pôles, et deux gros blocs de fer, placés sur les extrémités de l'électro-aimant, étaient amenés au contact des parois de la boîte. Les parois intérieures de la chambre à air devenaient ainsi les véritables pôles et se trouvaient en contact avec le gaz à éprouver. En faisant passer un courant de 20 couples de Grove à travers les fils de l'électro-aimant, M. Faraday a d'abord cru observer une légère dilatation; mais ce phénomène n'a été qu'une apparence due à la pression des deux blocs de fer contre les deux pièces de la boîte à air. Lorsque cette pression a été évitée par l'interposition d'un obstacle, l'effet produit a été insensible. L'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, le gaz nitreux, l'hydrogène, le gaz à éclairage, ont donné le même résultat que l'air atmosphérique.

Craignant que la forme quadrangulaire des pôles de l'électro-aimant ne fût, comme dans d'autres cas, un obstacle au succès de l'expérience, M. Faraday a complétement changé ses dispositions. Il a fait tourner un cylindre de fer doux de manière à lui donner la forme représentée fig. 3, et,



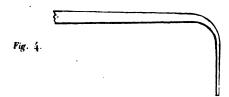
l'entourant d'une feuille de cuivre de de pouce d'épaisseur, mastiquée sur le cylindre, il a construit une boite à gaz où le gaz se trouvait encore en contact avec le fer doux. Un index mobile dans un tube capillaire servait toujours à apprécier les variations de volume. Le système étant placé entre les pôles d'un électro-aimant, on n'a observé aucune dilatation sensible des gaz, sous l'influence d'un courant de 20 éléments de Grove.

Ainsi le volume des gaz n'éprouve pas, sous l'influence du magnétisme, de variation sensible. La méthode ne peut donc servir à déterminer si l'action exercée est attractive ou répulsive.

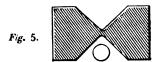
 II. – Différences des propriétés magnétiques des divers gaz.

Les phénomènes observés par M. Faraday dans ses premières recherches sont dus uniquement aux différences des actions que le magnétisme exerce sur les divers gaz. M. Faraday les a vérifiés de nouveau par la méthode suivante.

Un tube de verre recourbé et effilé, fig. 4, étant fixé



sur une vessie à robinet pleine de gaz, il est facile de faire des bulles de savon avec un gaz quelconque. On porte ces bulles, adhérentes à l'extrémité du tube de verre, dans le voisinage de l'électro-aimant, fig. 5, et leur mouvement



indique de quel sens est la dissérence des actions exercées sur l'air ambiant et la bulle. Lorsque la bulle est trèsmince, on peut regarder l'action comme à peu près entièrement due au gaz qu'elle contient; la répulsion exercée sur une bulle pleine d'air, qui n'est évidemment due qu'à l'action du magnétisme sur l'eau de la bulle, est à peine sensible.

M. Faraday n'a fait qu'un petit nombre d'expériences Par cette méthode. Il a constaté de nouveau que dans l'air l'oxygène est fortement attiré par les aimants, tandis que l'azote, le bioxyde d'azote et l'acide carbonique sont vivement repoussés.

III. — Propriétés magnétiques de l'oxygène, de l'azote et de l'espace vide.

En raison de l'importance de ce paragraphe, nous croyons devoir le traduire complétement :

- « Si deux masses de matière sont placées symétriquement des deux côtés de l'axe magnétique, elles seront simultanément affectées par le magnétisme. Si les deux masses sont diamagnétiques, ou moins magnétiques que le milieu ambiant, elles tendront simultanément à s'éloigner de l'axe. En conséquence, si les actions qu'elles éprouvent sont égales, elles resteront en équilibre dans leur position primitive; sinon la masse la plus diamagnétique tendra à s'éloigner de l'axe jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Il est clair que la force nécessaire pour les ramener à leur position primitive pourra servir à mesurer la différence de leurs diamagnétismes.
- » Afin de soumettre les gaz à cette méthode d'investigation, je pris un tube très-mince et très-régulier de flint-glass, ayant environ \(\frac{6}{10} \) de pouce de diamètre extérieur, et au plus \(\frac{1}{60} \) de pouce d'épaisseur, et je m'en servis pour construire deux espèces d'ampoules, de la forme représentée \(fig. \) 6, ayant chacune à peu près \(1 \frac{1}{2} \) pouce de longueur. Je remplis l'une d'oxygène, l'autre d'azote, et je les fermai hermétiquement. Tandis que les extrémités qui venaient d'être fermées étaient encore chaudes, je les touchai avec un peu de cire à cacheter, et j'y fixai un fil terminé par une ganse de 2 pouces de longueur, \(g, fig. \) 6. Je suspen-



dis ainsi les ampoules verticalement au levier d'une balance

rsion, de manière que le milieu de chacune d'elles se vât à la hauteur de l'axe magnétique.

Le fil de la balance de torsion était un faisceau de ante fils de cocon égaux et parallèles. Les pôles de l'érro-aimant étaient réunis par le double cône en fer doux résenté fig. 5, et les deux petits tubes de verre étaient tenés à égale distance du sommet commun des deux cônes. dans ces circonstances un mouvement quelconque était onné à la balance, elle ne revenait à sa position que par es vibrations d'une extrême lenteur, à cause de la faiblesse e son moment de torsion.

- » Dès qu'on fit agir le magnétisme, les choses furent complétement changées. L'oxygène se rapprocha vivement de l'axe, et les oscillations du levier de la balance autour de la nouvelle position d'équilibre devinrent beaucoup plus rapides. Une torsion de dix circonférences ne put amener de changement sensible dans la situation relative des deux masses de gaz.
- » Les actions qui déterminent ces phénomènes sont tout à fait évidentes. Premièrement, le verre des deux tubes est plus diamagnétique que l'air environnant, et, par conséquent, chaque tube tend à s'écarter du centre magnétique; mais ces deux actions se font équilibre. L'expérience démontre donc que les matières contenues dans les tubes sont affectées par les forces magnétiques, mais à des degrés inégaux: ou l'oxygène est plus attiré que l'azote, ou l'azote est plus repoussé que l'oxygène, et la dissérence doit être très-considérable. Il est clair d'ailleurs que cette dissérence serait mesurée par la force de torsion nécessaire pour ramener les deux tubes dans des positions symétriques par rapport à l'axe magnétique.
- » Le principe de la méthode étant ainsi expliqué, je ne m'occuperai de son application à la construction d'un instrument de mesure, qu'autant qu'il sera nécessaire pour saire comprendre comment j'ai déterminé le caractère ma-

gnétique ou diamagnétique des corps, et le véritable zéro des forces magnétiques (1).

- » Cette méthode me permit de reprendre des recherches dont j'avais d'abord espéré beaucoup, mais qui ne m'avaient pas donné de résultats satisfaisants. Le pouvoir magnétique ou diamagnétique des gaz peut être en effet étudié dans deux conditions très-intéressantes. Un gaz peut être échauffé ou refroidi, et la méthode fournit le moyen d'étudier l'effet produit par ces variations de température, indépendamment de toute variation de volume; le gaz peut être encore dilaté ou comprimé, et l'effet des changements de densité peut être étudié séparément. Les solides et les liquides ne se prêtent pas à ce genre d'expériences.
- » Il me sembla que si un gaz était magnétique ou diamagnétique, ses propriétés devaient être affaiblies par la raréfaction, jusqu'au point de disparaître presque entièrement, lorsqu'on aurait obtenu un vide presque parfait. En d'autres termes, si deux masses d'un même gaz magnétique, de volumes égaux, mais de densités inégales, étaient soumises au magnétisme, la plus dense devait se rapprocher du centre magnétique; au contraire, si le gaz était diamagnétique, c'était la masse la moins dense qui devait se rapprocher du centre d'action.
- » Plusieurs ampoules d'oxygène, aussi égales en volume que possible, furent préparées et fermées à la lampe, après que les gaz contenus eurent été raréfiés à divers degrés par la machine pneumatique. Dans la première, la force élastique du gaz était égale à la pression atmosphérique; dans la seconde, elle était de 381 millimètres (15 pouces anglais); dans la troisième, de 253 millimètres (10 pouces anglais), et dans la quatrième, la raréfaction avait été poussée aussi loin que possible à l'aide d'une excellente

⁽¹⁾ M. Faraday désigne ainsi les corps qui, n'éprouvant aucune action de la part des aimants, établissent la transition entre les corps magnétiques el les corps diamagnétiques.

(V.)

machine pneumatique. En comparant le premier tube aux trois autres, les effets furent très-remarquables; le gaz le plus dense tendit à se rapprocher du centre magnétique. Lorsque le premier tube fut opposé au quatrième, il vint presque au contact du sommet du double cône de fer.

- » Les autres tubes donnèrent des résultats tout à fait semblables. Ainsi le troisième tube, associé avec le quatrième, se rapprocha du centre magnétique, mais il s'en éloigna lorsqu'il fut associé avec le second. En général, l'oxygène le plus dense tendit toujours à se rapprocher du centre magnétique, et, autant qu'on en peut juger par des expériences sommaires, l'action magnétique de chaque masse de gaz fut en proportion de sa densité.
- » Ainsi, l'oxygène semble une substance très-magnétique, car il présente une tendance énergique à passer des points où l'action magnétique est la plus faible aux points où cette action est la plus forte; cette conclusion s'accorde avec nos observations antérieures (1). De plus, il est d'autant plus magnétique que sa densité est plus forte. Sans doute, on pourrait se rendre compte des phénomènes, en disant que l'oxygène condensé est moins diamagnétique que l'oxygène raréfié ou que le vide. Mais il faudrait admettre que l'action d'une substance, par exemple de l'oxygène, est d'autant plus grande que sa masse est plus petite, ce qui me paraît une hypothèse peu philosophique; il y a d'ailleurs d'autres raisons, qui seront données plus tard, pour regarder l'oxygène comme un corps vraiment magnétique.
- » L'azote fut ensuite soumis à l'expérience, et l'on en remplit trois tubes égaux : le premier tube fut laissé à la pression atmosphérique, le second réduit à une pression d'une demi-atmosphère, et dans le troisième on chercha à obtenir un vide aussi parfait que possible. Les trois tubes, comparés l'un à l'autre, ne présentèrent presque aucune différence d'action; c'est-à-dire que, soumis deux à deux

⁽¹⁾ Voir le Mémoire précédent.

à l'action du magnétisme, ils demeurèrent toujours dans leur position primitive d'équilibre, à égale distance du centre magnétique. Je ne veux pas dire que l'action du magnétisme sur l'azote soit absolument nulle (je fais en ce moment construire un appareil d'une extrême sensibilité, qui me permettra peut-être de résoudre la question), je veux dire seulement qu'elle est négligeable par rapport à l'action exercée sur l'oxygène.

- » Ainsi, l'azote ne paraît ni magnétique ni diamagnétique; il est, pour ainsi dire, l'équivalent d'un espace vide. Si dans un espace donné on introduit de l'oxygène ou de l'azote, à mesure qu'on ajoute de l'oxygène, cet espace devient de plus en plus magnétique, tandis que l'addition d'une quantité d'azote ne produit aucune espèce d'effet.
- » Jusqu'ici je n'ai trouvé aucun gaz possédant la propriété diamagnétique au degré où l'oxygène possède la propriété magnétique. Pour le moment je puis citer le cyanogène et le gaz oléfiant, comme des substances qui tendent à se rapprocher des centres magnétiques à mesure qu'elles sont plus raréfiées. Ces gaz exercent donc une action opposée à celle de l'oxygène: ils sont diamagnétiques. Mais si nous cherchons un corps fortement et indubitablement diamagnétique, produisant des effets comparables à ceux de l'oxygène, nous n'avons qu'à prendre le flint-glass ou le phosphore. La grande puissance diamagnétique du flint-glass est probablement la cause qui rend difficile la manifestation du diamagnétisme du cyanogène et du gaz oléfiant renfermés dans des tubes de cette substance.
- » Lorsqu'un tube, rempli d'un gaz particulier, a été épuisé autant que possible par la machine pneumatique, et fermé hermétiquement, il contient ce qu'on appelle un vide. J'ai préparé un grand nombre de vides de ce genre, que je désignerai par le nom du gaz qui d'abord avait rempli les tubes. En les comparant les uns aux autres sous le rapport du magnétisme, ils me semblèrent tous identiques; le vide oxygéné ne me parut pas plus magnétique que le

nydrogéné ou le vide azoté. Les différences, s'il y en , étaient beaucoup plus petites que celles qui auraient sulter des différences de grandeur, de forme ou de osition des divers tubes.

Avant de déterminer la position du zéro qui sépare rps magnétiques des corps diamagnétiques, nous avons sidérer quel est le véritable caractère de l'espace déssé de toute substance matérielle. Il nous est impossible aliser un tel espace, mais nous pouvons en approcher coup au moyen du vide de Torricelli. Il est à peine saire de dire que dans un tel vide le fer et le bismuth sent à l'action des aimants. De cette expérience, et otions générales de la science, on peut conclure que ignes de force magnétique traversent l'espace pur ne la force de gravitation ou comme les forces électri-; et par conséquent l'espace a une relation particulière le magnétisme, qui probablement est de la plus grande rtance dans les phénomènes naturels. Mais ce caractère espace est sans doute tout différent de ce que nous apns magnétisme ou diamagnétisme dans les substances rielles. Confondre ces deux espèces de caractère, seconfondre la matière avec l'espace, et troubler toutes lées qui nous servent à perfectionner progressivement nception que nous avons du mode d'action et des lois forces naturelles. Ce serait faire la même chose que de ondre les particules matérielles qui agissent les unes sur utres en vertu de la gravitation ou des forces électri-, et l'espace à travers lequel ces actions s'exercent; ce t, je crois, arrêter tout progrès scientifique ultérieur. Dace pur ne peut pas agir comme la matière agit, que élasticité que l'on donne à l'hypothèse d'un éther; Imettant cette hypothèse, ce serait une nouvelle hyèse que de regarder les lignes de force magnétique ne transmises par les vibrations de l'éther, lorsque l'ici rien ne nous prouve qu'un temps appréciable soit ssaire à leur propagation, et que nous ne savons quels

caractères généraux peuvent les rapprocher ou les éloigner de la gravitation, de la lumière ou des forces électriques.

» On ne peut pas se figurer non plus dans l'espace ces courants circulaires, que la théorie d'Ampère admet autour des particules de la matière magnétique, et que moimême j'avais supposé un instant exister, avec une direction opposée, autour des particules diamagnétiques. L'imagination, guidée par des considérations philosophiques, ne peut rien se sigurer dans l'espace autour de quoi ces courants puissent circuler et à quoi ils puissent être attachés. La difficulté serait encore plus grande pour les physiciens, s'il y en a qui, regardant les corps magnétiques et diamagnétiques comme étant de même nature, admettraient dans ces deux classes de corps des courants identiques; il ne paraît pas possible qu'en ajoutant à un espace constitué magnétiquement d'une certaine manière, du phosphore par exemple, constitué magnétiquement de la même manière, il en résulte une diminution du magnétisme de l'espace. »

Ces considérations conduisent M. Faraday à regarder comme neutre ou indifférente toute matière qui, ajoutée à l'espace, ne produit aucun effet. Il propose d'employer l'expression de phénomènes magnétiques pour désigner l'ensemble des phénomènes d'attraction ou de répulsion produits par les aimants, et d'appeler paramagnétiques les corps qui sont affectés à la manière du fer ou de l'oxygène, diamagnétiques ceux qui sont affectés à la manière du bismuth ou du phosphore.

A la fin de son Mémoire, M. Faraday annonce qu'il est parvenu à se rendre compte des variations diurnes et annuelles du magnétisme terrestre, au moyen du magnétisme de l'oxygène atmosphérique et des variations qu'il éprouven vertu de ses changements de température. Le développement de cette hypothèse est réservé pour un Mémoire spécial.

Paris. - Imprimerie de Bachelier, rue du Jardinet, 12.

| 1 4 | O HEURES DU MATIN | | MIDI. | 1 | 3 HEUR | 3 HEURES DU SOIN. | i . | a meon | a neones no som | 1 (| Inch | ILEAN OREITA. | ÉTAT DU CIEL | VENTS |
|-----------------|-------------------|--------|-----------|------|-----------------|--|-------|-----------------|-----------------|-----|--------|------------------|-----------------------------|---------------|
| rherm extér. | Therm. | Barom. | Therm. | 13£H | Barom. à 0", | Therm. | нуви | Barom. a 0°. | Therm. | нув | Maxim. | Minim. | A MIDI. | MIDI. |
| 13 | + | 750.07 | +10.7 | | 749.18 | 6,6 + | 1 | 749.40 | + 6.4 | | +11,2 | | Convert | 200 |
| 1 | 4.6 | 744,11 | + 8,6 | | 742,94 | +10,0 | | 745,87 | + 6,3 | | +10,9 | 10 H | Pluie | |
| + | 6.0 | 753,59 | + 7,1 | | 753,84 | 0.4 + | | 755,35 | + 1,9 | | 4 7,8 | + | Tres-nuageux | |
| | 20.00 | 753.91 | | | 71,127 | + 3.8 | | 780,79 | 4 | | + 5,6 | 9,0 | Convert | 0 2 |
| 4 | 1.0 | 788.01 | + 6.1 | | 757,93 | + 6.4 | | 758,35 | 1 20 | | + 7,1 | +,0,3 | Tres-nuageux | 0. N. O. |
| | 1.10 | 759.61 | 4 8.8 | | 752,38 | + 6.7 | | 752,33 | + 5,5 | | + 7,8 | + 10,3 | Convert | |
| | 100 | 749.91 | + 7.4 | | 748.98 | + 7,0 | | 749,39 | 0'9 + | | + 8,1 | 6,4 | Convert | |
| - | 1 20 | 753,73 | + 6,8 | | 754,02 | 4 6.8 | | 754,73 | + 4.4 | | + 7.7 | 4.6 | Convert | |
| + | 0.7 | 754,94 | + 5,7 | | 755,03 | + 6,5 | | 755,33 | + | | + 7.7 | 4.0 - | Beau | N. Y. P. |
| | 3.0 | 749.99 | + 4,4 | | 749,52 | 4,4 | | 751,25 | 04+ | | + 4.7 | 8'0 + | Convert | |
| | 6.9 | 756,19 | + 7,9 | | 768,67 | 8,8 + | | 759, 29 | + 3,4 | | + 7.7 | + 3,3 | Tres-nuageux | N.N. |
| + | 4.4 | 762.16 | + 7,1 | | 762,61 | + 7,0 | | 765,19 | + 1.9 | | + 7,7 | 4 2,6 | Naageax | N. N. E. |
| 1 | 6.6 | 769.14 | + 2,4 | | 768.53 | + | | 61,797 | + 1,1 | | + 2,8 | + 1,3 | Broulllard tres-epais | N. N. O. |
| | 000 | 760.95 | + 7,5 | | 760.73 | + 7,8 | | 760,50 | + 2,1 | | + 1,1 | 10.4 | Convert | |
| + | | 756.36 | | | 755,58 | 0'9 + | | 755,80 | + 20 | | + 6.4 | 9'0 + | Nuagenx | N. N. O. |
| + | 01 | 753,34 | + 3,5 | | 753,29 | 1 2,6 | | 751,30 | 60 co | | 4 3,6 | | Convert | |
| | 4.0 | 750,81 | | | 751,01 | - i | | 751.44 | + . | | × × | + 0.5 | Couvert | 5 2 |
| + | 2,0 | 750,68 | 4 2,9 | | 751,35 | + 4.7 | | 753,00 | + | | + 0.0 | + | Course | |
| ĩ | 0,2 | 754,10 | + 8,1 | | 753,09 | + | | 751,35 | + - | | 6 6 | | Content | |
| + | 0,7 | 751,92 | + 2,4 | | 753,09 | + 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 | | 155,25 | 1 | | 1 | 0.0 | Coursell | : 0 |
| 1 | 0,3 | 758,65 | 9 oi + | | 754,99 | + 5.3 | | 752,00 | + - | | 9 6 | 0,0 | Course | |
| + | 4.0 | 754,96 | 6,9 | | 755,83 | | | 759,15 | + 0.0 | | 1 | | T-A- Transmit | |
| + | 0'4 | 759,31 | | | 758.88 | | | 758.60 | 100 | | + - | + | Dinto | |
| + | 1.6 | 746,95 | + 3,1 | | 744.16 | | | 144.4 | + | | 100 | 0.0 | Course | |
| + 3 | 20,00 | 746,53 | + 5,1 | | 746,78 | | | 745,70 | e 6 | | 100 | + | Course | |
| + | 8.6 | 745,86 | + 3,8 | | 746.74 | £'4 + | | 750,16 | 100 | | + | + 1,6 | Course | |
| + | 3.0 | 753,77 | + 5,0 | | 753 19 | + 2,4 | | 755,33 | + 8.1 | | + 2.4 | + 1.6 | Comment | |
| | 8.0 | 758,95 | + 6,7 | | 758,59 | 9.9 | | 759.93 | 810.+ | | + 0.0 | s's + | Contest | |
| | 3,6 | 762,57 | + 5,5 | | 762,89 | + 5,5 | | 768,43 | | | | | Conver | 0: |
| | *. | 762,63 | 000 | | 761,92 | + 4 | | 769,57 | + | | + | + 0,5 | Convert | o. |
| | | | | | | | | | | 1 | | | | |
| 1 | 10 | 759.08 | 6.9 | | 751.50 | + 6.3 | | 759.95 | + 4.3 | | 4 7.8 | + 1,9 | Moy.du 1"au 10 | Pluie encent. |
| 4 | | 756.56 | + 4.4 | | 757.50 | 4 | | 757.09 | + 2,1 | | + 2.4 | 6.0 + | Moy. duil au 20 | |
| + + | 1 00 | 754,85 | + 4,5 | | 754,31 | 8.4 + | | 755,13 | + 00 | | + 5,5 | + 1.8 | | Terr. 3,875 |
| | 1 | - | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | The same of the same of the | |
| + | 3.0 | 754.50 | + | | 754.44 | + 20 | | 754.83 | + 3.1 | | + 6.3 | 4 1.6 | Moyenne du mois | + |

| DECEMBRE 1851. |
|------------------|
| ł |
| OUE |
| 90 |
| SOL |
| EOF |
| METEOROLOGIQUES. |
| SNO |
| III |
| RVA |
| OBSER |
| |

| Baron. Therm. Earon. Therm. T | .61 | 9 HEUR | HEURES DU MATIN | TIN. | 1 | MIDI. | 1 | 3 HEUR | HEURES DU SOIR. | E | 9 HEURES DU | SS DU SOIR. | <u>a</u> | THERM | тиевмометв. | ETAT DU CIEL | VENTS |
|--|------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|--------|-------|--------|-----------------|-------|-------------|-------------|----------|--------|-------------|------------------|---------------|
| 768.18 + 0.9 768.38 + 3.0 768.48 + 2.8 763.28 + 2.1 + 0.6 Treamageux 778.78 + 4.3 778.38 + 5.6 778.40 + 5.4 76.38 + 4.1 + 6.4 + 4.2 + 4.2 Couvert. 778.70 + 4.3 778.34 + 5.8 776.10 + 6.8 776.11 + 6.8 + 7.4 + 6.8 Couvert. 778.00 + 5.8 776.21 + 7.4 + 6.8 Couvert. + 7.4 + 6.8 Couvert. 778.00 + 6.8 + 7.4 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 770.00 + 6.8 Couvert. 778.00 + 6.8 + 7.4 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 776.21 + 10.8 <td< th=""><th>1001</th><th>Barom. a 0°.</th><th>_</th><th>Hygr.</th><th>Barom. a 0°.</th><th>Therm.</th><th>19811</th><th>Barom.</th><th>Therm.</th><th>H787.</th><th>Barom.</th><th></th><th>Hygr</th><th>Maxim.</th><th>Minim.</th><th></th><th>MIDT.</th></td<> | 1001 | Barom. a 0°. | _ | Hygr. | Barom. a 0°. | Therm. | 19811 | Barom. | Therm. | H787. | Barom. | | Hygr | Maxim. | Minim. | | MIDT. |
| 702.578 + 3.9 702.52 + 5.4 + 4.1 + 6.4 + 4.2 Courset. 702.513 + 4.7 702.32 + 5.6 762.40 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 + 5.7 Courset. 766.71 + 5.8 766.71 + 5.8 766.71 + 5.9 + 5.9 760.72 + 5.9 + 6.4 + 7.4 4.6 + 7.4 4.6 4.7 4.6 4.7 766.71 + 6.9 4.6 4.7 4.6 4.6 4.7 4.6 4.6 4.7 4.6 4.6 4.7 4.6 4.6 4.7 4.6 4.6 4 | - | 763,13 | | | 763,36 | | | 763,45 | | | 763,25 | | | | | Très-nuageux | N. E. |
| 765.13 + 4,7 765.39 + 4,9 765.00 + 4,8 765.75 + 5,4 + 4,9 + 4,4 Courser. 765.06 + 4,7 765.41 + 5,5 765.41 + 5,6 765.75 + 5,8 765.75 + 5,9 765.75 + 5 | 21 | 762,78 | | | 762,52 | | | 762,40 | + | | 763,84 | 1,4 + | - | | | Couvert | N. O. |
| 768.69 + 4,7 768.41 + 5.8 768.40 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.71 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.8 765.72 + 5.9 765.72 + 5.8 765.7 | 80 | 765,13 | | | 765,39 | | | 765,00 | 8,4 + | | 764,39 | + 4,4 | | | | Couvert | |
| 765,70 + 3,4 766,13 + 8,4 766,13 + 8,4 766,14 + 6,1 767,00 + 6,8 766,13 + 7,4 768,14 + 7,4 768,14 + 7,4 768,14 + 7,4 768,14 + 7,4 768,14 + 7,4 768,14 + 7,4 768,14 + 7,4 768,18 + 8,5 768,18 + 8,5 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 8,6 768,18 + 1,6 768,1 | | 762,69 | | | 763,41 | 6,0 | | 763,40 | + 6.8 | | 765,16 | 6,4 + | | + 6,9 | | Couvert, | |
| 765.66 + 7.72 | in | 768,70 | | | 765,19 | + 5,1 | | 765,47 | + 5,6 | | 765.74 | # 20 + | _ | 9'9 + | + 1.8 | Couvert | 0. |
| 767.00 6.8 7.4 7.65.47 4.0 7.64.11 + 6.1 + 7.4 + 6.6 Courset. 765.38 + 3.7 766.38 + 7.4 766.37 + 6.4 766.37 + 1.10 + 7.4 + 6.6 766.37 + 1.10 + 7.4 Courset. 768.38 + 8.5 770.30 + 6.1 7 710.00 + 1.17 + 7.4 Courset. 768.38 + 8.5 770.00 + 5.9 7 77.31 + 8.1 7 71.10 + 7.7 1.17 + 1.1 + 7.8 Courset. 768.44 + 0.1 7 769.44 + 0.1 7 769.41 + 1.0 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 + 1.1 7 769.00 | - | 763,66 | | | 766,43 | + 8,7 | | 706,15 | + 9.4 | - | 166,987 | + 7.5 | - | 8'6+ | | Convert | |
| 78.8 9 + 8.7 79.8 9 + 7.2 76.5 9 + 6.4 776.5 76.5 9 + 1.1 76.5 9 + 6.4 776.5 76.5 9 + 1.1 76.5 9 + 6.4 76.5 76.5 9 + 6.4 76.5 9 + 6.4 76.5 9 + 6.4 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 6.5 76.5 9 + 7.4 76.5 9 + 7.4 76.5 9 + 7.4 76.5 9 + 7.4 76.5 9 + 7.5 76.5 9 + 7. | | 767,00 | | | 766,81 | + 7,4 | | 765,47 | 6'U + | | 764,11 | + 6,1 | | 4.7.4 | | Courert | ó |
| 765.93 + 8.2 766.15 + 9.9 764.57 + 10.6 764.91 + 11.0 + 7.4 Convert 768.88 + 8.5 776.39 + 10.9 767.77 + 4.0 + 6.0 + 11.7 + 9.4 Convert 769.88 + 8.5 770.35 + 10.8 767.77 + 4.0 + 6.0 + 7.8 Routhland 769.41 + 0.1 776.54 + 0.4 769.30 + 0.1 769.30 + 0.4 + 1.0 8 Forthland 769.41 + 0.1 776.41 + 0.2 + 0.4 1.0 1.0 + 0.0 + 1.1 769.30 + 0.1 1.0 + 7.4 1.0 Broulliard - 0.1 1.0 1.0 + 0.0 + 1.0 Broulliard - 0.1 1.0 1.0 + 0.0 + 0.0 1.0 1.0 1.0 + 0.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 | - | 762,93 | + 2,7 | | 702,89 | 4 7.0 | _ | 763,90 | + 6,4 | | 765,27 | 0'8+ | - | + 8,2 | + 1.3 | Convert | |
| 764.88 + 9.5 773.91 + 10.0 762.73 + 10.8 7764.01 + 9.0 + 11.7 + 9.4 Couvert 768.88 + 8.8 770,03 + 14.9 770,32 + 10.3 770,32 + 10.3 770,32 + 10.3 770,32 + 10.3 770,32 + 10.3 770,32 + 10.3 770,33 + 10.3 770,33 + 10.3 770,33 + 10.3 770,33 + 10.3 770,33 + 10.3 770,33 + 10.3 770,33 + 10.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.3 770,30 + 11.4 770,30 + 11.3 770,30 + 1 | - | 765,98 | | | 766,15 | 6'6 + | Ī | 764,87 | +10.6 | | 764,91 | +11,0 | | +11,0 | | Coavert | 'n |
| 768.98 + 8.8 770.03 + 14.3 770.23 + 10.0 + 6.0 + 10.9 + 7.8 Tres-magerx 769.86 + 2.8 767.37 + 5.4 767.77 + 6.1 767.77 + 6.1 769.23 + 2.0 + 1.8 Broullard 769.41 + 0.1 777.32 + 0.4 769.23 + 2.0 + 6.2 + 1.8 Broullard 769.43 + 0.1 776.30 - 0.3 769.20 - 0.3 + 0.6 + 1.0 Broullard 769.40 - 1.3 776.40 - 0.3 769.20 - 0.3 + 0.6 + 1.0 Broullard 769.40 - 1.3 776.40 - 0.3 776.40 - 0.4 - 0.4 Broullard 765.10 - 1.4 776.40 - 0.3 776.40 - 0.4 - 0.4 Broullard 776.10 - 1.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 - 0.4 - 0.6 Governor 776.10 - 1.4 776.40 - 0.4 776.40 | 0 | 764,58 | | | 763,91 | +10,9 | | 762,73 | +10.8 | | 764,01 | 0.6 + | _ | +11.7 | | Couvert | ò |
| 769.86 + 2.8 769.00 + 5.9 767.77 + 8.5 767.77 + 4.0 + 8.7 + 4.8 Rouillard. 7789.73 + 3.0 777.85 + 6.4 777.75 + 8.1 7789.20 + 2.1 + 4.8 Rouillard. 7789.74 + 0.1 7789.20 + 1.6 4.1 7789.20 + 0.1 7789.20 + 2.0 + 1.8 Rouillard. 7789.75 + 1.1 7789.20 + 1.6 768.75 - 0.1 7789.20 + 2.0 + 1.8 Rouillard. 7789.75 + 1.1 7789.20 + 1.2 7789.75 - 0.1 7789.70 - 0.1 | - | 768,93 | | | 770,03 | +11,3 | | 770,33 | 7.01- | | 171 00 | 0.9 + | _ | +10,9 | | Très-nuageux | ż |
| 767.34 + 9.0 | 99 | _ | | | 269,00 | 6,5 + | | 75,77 | 18.8 | | 767,77 | 0'+ + | _ | +8,7 | + 1,8 | Broulllard | Z |
| 769.44 + 0.1 779.30 + 1.9 779.31 + 2.0 + 2.3 - 0.7 Recullard | - | _ | | | 767,28 | + 5,4 | | 767,17 | + 6,1 | _ | 768,00 | + 3.1 | - | 1 6,2 | + 1.8 | Beau | ò |
| 769.56 + 1,1 | | - | + 0,1 | | 769.30 | + 1,0 | | 10,000 | + 1,5 | | 769,23 | 4 2,0 | | + 2,3 | 7.0 - | Broulllard | ó |
| Tell | 10 | - | + 1,1 | | 769,33 | 8'0 + | | 769,30 | 1,0 - | | 769,30 | | - | 9.0 + | + 1.0 | Broulllard | ò |
| 764.73 - 1.6 766.08 - 1.4 765.08 - 1.5 764.40 - 2.0 - 1.4 - 1.6 Couvert. 765.72 - 2.8 764.63 - 1.9 765.80 + 1.5 764.40 - 2.0 - 1.4 - 1.6 Couvert. 765.80 + 1.2 765.32 + 2.5 765.30 + 1.9 765.81 + 2.5 - 2.3 Recullard. 765.80 + 1.2 765.32 + 2.5 765.32 + 3.2 765.33 + 2.5 + 2.5 Couvert. 776.10 + 4.2 776.32 + 4.5 775.39 + 8.0 775.19 + 8.5 - 0.4 Couvert. 776.11 + 4.2 776.32 + 4.5 775.39 + 8.0 775.19 + 6.5 + 4.0 Couvert. 776.12 + 0.5 776.32 + 0.5 776.33 + 3.6 776.33 + 3.1 + 0.5 Couvert. 776.21 - 0.1 776.37 + 1.6 765.18 + 2.6 776.32 + 0.9 + 0.1 Couvert. 776.32 - 0.1 776.37 + 1.6 765.18 + 2.6 776.39 + 0.0 - 1.2 Couvert. 776.32 - 0.1 776.37 + 0.0 776.39 + 2.0 776.39 + 0.0 - 1.2 Couvert. 776.32 - 0.1 776.37 + 0.0 776.39 + 2.0 776.30 + 0.3 + 0.0 - 1.2 Couvert. 776.32 - 0.1 776.37 + 0.0 776.39 + 2.0 776.30 + 0.3 + 0.0 - 0.0 776.39 + 0.0 776.3 | 10 | | 1 | | 768,77 | 6.9 | | 768,31 | 1 0,1 | | 747,41 | 1,3 | _ | - 0,1 | 0 6 - | Convert | N |
| 764.14 = 2.8 714.05 = 1.19 762.88 = 1.15 764.40 = 2.7 = 1.15 = 3.8 Robullard. 765.84 = 2.8 755.39 = 0.9 755.30 = 4.19 765.81 = 2.5 Robullard. 765.80 = 4.12 755.30 = 4.25 755.30 = 4.25 755.30 = 2.5 Robullard. 776.80 = 4.12 755.30 = 4.25 755.30 = 4.25 752.63 = 4.25 752. | - | | | | 766,08 | 1.4 | _ | 765,05 | 1,5 | | 764.40 | 0,5 | | 17 | - 1.6 | Convert | |
| 765.81 + 2.8 765.76 + 2.4 765.70 + 1.9 765.81 + 0.2 + 3.6 6.04 Convert. 765.80 + 1.2 765.76 + 2.4 775.79 + 4.0 752.63 + 3.7 752.63 + 3 | m | _ | | | 764,03 | 6,1 | Ī | 763,88 | 1,5 | | 764,40 | 1.2.7 | | 1,5 | 3,3 | Brouillard | ò |
| 768.50 + 1.2 765.76 + 2.5 764.51 + 3.2 762.73 + 2.5 + 3.6 -0.4 Courert. 776.27 + 2.6 776.32 + 3.7 752.93 + 4.0 752.13 + 3.7 + 4.5 + 0.7 Nuggenx. 776.01 + 4.2 776.82 + 5.2 768.87 + 8.0 7751.93 + 6.0 7751.91 + 5.5 + 4.0 760.100 + 4.5 + 0.1 Nuggenx. 776.01 + 4.2 776.82 + 5.2 768.87 + 4.0 7751.93 + 0.9 + 0.9 -1.2 Courert. 776.21 + 0.5 776.83 + 0.4 776.83 + 2.0 776.83 + 0.9 + 0.9 -1.2 Courert. 777.92 + 0.6 776.73 + 1.6 768.14 + 0.8 776.83 + 2.5 + 0.9 + 0.9 -1.2 Courert. 776.32 - 0.1 776.73 + 1.0 768.73 + 0.3 776.83 + 2.5 + 3.1 -0.5 Courert. 776.32 - 0.3 776.32 - 0.3 776.33 + 2.5 + 0.3 776.33 - 1.5 + 0.9 -0.1 776.34 - 2.5 + 3.1 -0.5 Courert. 776.40 - 0.3 776.32 - 0.4 776.32 + 0.3 776.40 - 0.9 + 1.5 -0.9 Reau. 776.40 - 0.3 776.32 - 0.4 776.32 + 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.3 776.32 - 0.4 776.32 + 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.3 776.42 - 0.4 776.42 - 0.4 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. 776.40 - 0.4 776.40 - 0.4 776.40 - 0.9 + 1.4 -0.9 Reau. | - | | | | 765,39 | | | 765,30 | 6,1 + | | 765.81 | + 0,2 | _ | 9.5 + | 3,8 | Brouillard | ó |
| 738,47 + 0.8 | 0 | _ | + 1,2 | | 765,76 | 19 91 | | 764,15 | + 3,3 | | 762,78 | 12,01 | _ | 9,6 | 4.0 - | Convert | S. |
| 736.01 + 4,2 7.1,68 + 7.7 758.39 + 8.0 755.19 + 5.6 + 8.2 + 4.0 Editroles | - | | + | | 736,25 | | | 753.78 | 0.4 + | | 752,63 | + 3.7 | _ | + | + 0.7 | Nuageax | |
| 756.01 + 4; 2 756.82 + B; 2 758.66 + 4; 8 751.75 + 3,1 + 5,5 + 4,1 Courvert 756.81 + 0,5 755.48 + 0,6 755.48 + 0,6 755.18 + 0,9 + 0,9 + 0,9 + 0,9 + 0,1 Courvert 757.92 + 0,6 758.75 + 1,6 758.82 + 2,0 756.89 + 2,5 + 2,1 + 0,0 - 1,2 Courvert 758.83 - 0,1 776.73 + 1,0 758.84 + 2,4 776.89 + 2,5 + 0,1 Courvert 758.73 + 0,6 758.74 + 1,0 758.84 + 2,4 776.89 + 2,5 + 0,1 Courvert 758.83 - 0,1 776.73 + 0,0 768.82 + 2,4 776.89 + 2,5 + 0,1 Courvert 758.83 - 0,1 776.73 + 0,0 768.82 + 2,4 776.89 + 2,5 + 0,2 Courvert 758.83 - 0,1 776.73 + 0,0 768.83 + 2,5 + 0,1 776.99 + 2,5 + 0,2 Courvert 758.83 - 0,2 758.74 + 0,0 768.83 + 2,5 + 0,2 Courvert 758.84 - 0,2 - 0,4 776.74 + 0,0 776.89 + 2,5 + 0,2 Courvert 758.85 - 0,1 776.74 + 0,1 776.99 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,2 758.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,2 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,2 758.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,2 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,2 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,3 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0,3 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0,4 768.75 + 0,3 768.80 + 2,5 Courvert 758.85 - 0,4 768.75 + 0, | 61 | | + | | 731,68 | | | 759,28 | + 8.0 | | 753,19 | | | + 8,10 | 0.4 + | : | i |
| 763.85 + 0.5 763.87 + 3.0 763.89 + 3.6 764.25 + 0.9 + 5.8 + 0.1 Vapours epilsses. 775.89 - 0.1 765.48 + 0.6 765.48 + 0.0 765.48 + 0.0 765.48 + 0.0 765.48 + 0.0 765.48 + 0.0 765.48 + 0.0 766.49 + 0.0 7 | 100 | | | | 756,83 | | | 758,56 | ** | | 761,75 | + 3,1 | _ | 4 5,5 | + 8.7 | Couvert | ż |
| 75.81 - 0.0 765.48 + 0.6 765.48 + 0.6 765.15 + 0.9 755.50 + 0.3 + 0.9 - 1.9 Convert. 767.79 + 0.6 778.77 + 1.0 77.37 + 1.0 765.89 + 2.0 770.25 + 0.6 + 2.0 + 0.9 Convert. 768.79 - 0.1 777.37 + 0.0 764.73 + 0.3 770.25 + 2.0 + 0.4 -0.5 Convert. 768.79 - 0.1 777.37 + 0.0 764.73 + 0.3 770.39 - 1.5 + 0.9 -0.4 Nungeux. 768.82 - 0.3 769.37 - 0.6 769.39 - 0.1 770.01 - 2.9 + 0.9 -0.4 Nungeux. 768.83 - 0.3 769.37 - 0.6 769.39 - 0.1 770.01 - 2.9 + 0.3 Regux. 768.84 - 0.3 769.32 - 1.6 767.84 + 0.7 770.01 - 2.9 + 1.5 - 6.3 Regux. 776.40 - 3.0 767.81 + 0.8 767.74 + 0.4 770.25 - 3.0 + 1.1 - 6.3 Regux. 776.40 - 3.0 767.81 + 0.8 764.74 + 0.4 770.25 - 3.0 + 1.1 - 6.3 Regux. 776.40 - 3.0 767.81 + 0.8 764.74 + 0.4 770.25 - 3.0 + 1.1 - 6.3 Nungeux. 776.40 - 3.0 767.81 + 0.8 764.74 + 0.4 770.25 - 3.0 + 1.1 - 6.3 Nungeux. 776.40 - 3.0 767.81 + 0.8 764.74 + 0.4 770.25 - 3.0 + 1.1 - 6.3 Nungeux. | | _ | + 0.5 | | 763,87 | + 3,0 | _ | 763,59 | + 3,6 | | 764.25 | 6'0 + | _ | 8'8 + | + 0,1 | Vapeurs épaisses | |
| 767.99 + 0.6 778.77 + 1.6 768.89 + 2.0 770.25 - 0.6 + 2.5 + 3.1 - 0.6 Govern-768.89 - 0.1 767.37 + 1.0 768.89 + 2.4 770.89 + 2.5 + 3.1 - 0.6 Govern-768.89 - 0.1 768.77 + 0.0 768.89 - 0.1 770.91 - 2.2 + 3.1 - 0.6 Govern-768.89 - 0.2 - 3.8 768.40 - 0.3 768.40 - 0.1 770.91 - 2.2 + 3.1 - 0.2 Govern-768.89 - 0.2 - 3.8 Redux-768.89 - 0.2 - 3.8 Redux-768.89 - 0.2 - 3.0 Forus - 0.2 F | 10 | _ | 6'0 - | | 765,48 | 9'0 + | 7 | 765,15 | 8.0 + | | 765,90 | + 0.3 | - | + 0.9 | 1,3 | Convert | ż |
| 768,38 - 0.1 767,37 + 1,0 768,58 + 2.4 766,38 + 2.5 + 3.1 - 0.5 Courver. 768,38 - 0.1 768,17 - 0.2 768,19 - 1.6 768,10 - 1.5 + 0.2 - 0.4 Nugger. 768,82 - 4,2 768,13 - 1.6 767,88 + 0.7 770,09 - 2.2 + 1.5 - 3.6 Beau. 766,40 - 3.0 768,12 - 0.8 767,22 + 0.7 767,30 - 0.9 + 1,5 - 6,3 Beau. 766,40 - 3.0 768,11 + 0.4 767,22 + 0.0 766,23 + 1,4 - 6,5 Vapours épaisses. | 20 | - | 9.0 + | | 768,75 | + 1,6 | | 768.93 | 0.21 | | 770.25 | 9'0 - | | | + 0.4 | Beau | ż |
| 768,79 - 0.1 778,97 + 0.9 76,73 + 0.3 776,40 - 1.5 + 0.9 -0.4 Nunggua. 768,88 - 8,3 769,17 - 0.6 76,89 + 0.7 770,04 - 3,9 + 1.5 - 6,3 Beau. 766,40 - 8,0 768,12 - 0.8 761,74 + 0.4 770,29 - 0.9 + 1.5 - 6,3 Beau. 776,40 - 8,0 766,81 + 6,8 764,22 + 6,9 766,22 + 6,9 766,22 + 6,3 766,81 + 6,8 76,82 + 6,9 766,2 + 6,9 766,2 | - | _ | 1 | | 767,37 | + 1,0 | | 765 68 | | | 764,36 | 10,01 | - | + 3,1 | 0 0 | Convert | |
| 768,28 - 5,3 769,17 - 0,5 769,9 - 0,1 777,09 - 2,3 + 0,2 - 3,8 Real. 768,40 - 4,2 768,82 - 1,6 764,74 + 0,4 777,50 - 0,9 + 1,5 - 6,3 Real. 768,40 - 5,0 768,82 - 0,8 761,74 + 0,4 777,50 - 0,9 + 1,5 - 6,3 Real. 768,40 - 5,0 768,82 - 1,6 769,84 + 0,4 777,50 - 0,9 + 1,5 - 6,3 Real. 768,40 - 4,2 768,82 - 1,6 769,82 + 0,4 777,50 - 0,9 + 1,5 - 6,3 Real. | 00 | _ | 1 | | 763,97 | 6.0 + | | 764,73 | | | 766,53 | 1,0 | _ | 6,0 + | 10.1 | Nungenx | . E. |
| 769.83 - 4,2 769.83 - 1,6 767,88 + 0,7 777,50 - 0,9 + 1,5 - 6,3 Beat | - | 769,28 | 1 | | 769,17 | 0,5 | | 769,90 | | | 40,077 | 19.00 | | | | Beau | N. E. |
| 764,40 - 3.0 763,82 - 0.8 761,74 + 0.4 750,26 - 3.0 + 1.4 - 6,5 Vapours épaisses 764,46 + 5.2 756,61 + 0.8 764,22 + 6.0 774,76 + 6.3 + 7.8 + 4.1 Moy.du 1" an 10 | 0 | 769,83 | 1 | | 769,33 | 1,6 | | 767,88 | + 0,7 | | 767,50 | 6'0 - | | + 1,5 | 6,8 | Beau | N. E. |
| 764-66 + 5.2 764-81 + 6.8 764-22 + 6.9 764-70 + 0.3 + 7.5 + 4.2 Moy.48 1.* as 1.0 | -1 | 764,40 | 1 | | 763,52 | | | 761,74 | | | 760,26 | - 3,0 | | | 8'9 1 | epaisses | N. E. |
| | # 0 | _ | +. | | 764,61 | 4 8.8 | | 764,22 | 4 6,9 | | 764,76 | + 6.8 | | | # 4°B | 1 | Pluie encent. |

NOUVELLES RECHERCHES SUR L'ACIDE HYPÉRIODIQUE ET LES HYPÉRIODATES;

PAR M. LANGLOIS.

Depuis 1833, époque de sa découverte par MM. Magnus et Ammermüller, l'acide hypériodique a été fort peu étudié. On doit seulement à MM. Rammelsberg et Bengiesser quelques remarques sur sa préparation et sur la composition de quelques-uns des sels auxquels il donne naissance, en s'unissant aux oxydes métalliques.

Nous avons pensé qu'il serait utile de compléter cette stude par la détermination de son état d'hydratation, et par l'examen des sels qu'il est susceptible de former, soit evec les bases organiques, soit avec les bases inorganiques.

L'acide hypériodique est un acide pentahydrique, proluisant des sels dans lesquels les 5 équivalents d'eau sont emplacés en partie ou en totalité par des nombres égaux l'équivalents de base. Il est solide et en cristaux prismaiques rhomboïdaux très-déliquescents. Ce dernier caractère, déjà signalé par M. Bengiesser, n'avait pas été reconnu par les auteurs de la découverte de cet acide. Avant de rechercher la quantité d'eau que les cristaux contiennent, nous les avons conservés pendant plusieurs jours audessus de l'acide sulfurique, dans le vide de la machine ' pneumatique. Ils furent alors chaussés au bain d'huile, dans un tube scellé à une de ses extrémités. A la température de 130 degrés, ils entrèrent en fusion, et à 200-210 degrés, ils perdirent toute l'eau et 2 équivalents d'oxygène. Il ne resta dans le tube que de l'acide iodique, dont la lécomposition n'a pas lieu à cette chaleur.

- I. 05, 1855 de matière ont perdu 0,0495; d'où 26,68 p. 100.
- II. 0^{gr},2800 de matière ont perdu 0,0750; d'où 26,78 p. 100.
- Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T. XXXIV. (Mars 1852.)

III. otr, 2850 de matière ont perdu 0,0780; d'où 27,36 p. 100. IV. otr, 2502 de matière ont perdu 0,0675; d'où 26,97 p. 100.

Ces expériences donnent pour moyenne de la perte sur 100 parties, 26,94. En admettant dans l'acide hypériodique 5 équivalents d'eau, on obtiendrait 26,77, chiffre trèsrapproché, comme on le voit, de celui fourni par l'expérience.

L'acide hypériodique cristallisé renferme donc 5 équivalents d'eau, qui peuvent être remplacés, dans certaines combinaisons, par 5 équivalents d'oxyde métallique. M. Rammelsberg a reconnu cette composition aux hypériodates de baryte, de strontiane et de chaux, obtenus en exposant à une chaleur modérée les iodates de ces bases. La constitution de l'acide hypériodique rend compte de cette facile transformation des iodates en hypériodates quinquibasiques.

Cet acide de l'iode est instantanément décomposé par les acides sulfureux, chlorhydrique et sulfhydrique. Il se comporte, à l'égard de la morphine, comme l'acide iodique. Au bout de peu de temps de contact, l'iode devient libre, et la dissolution d'amidon constate sa présence. Il précipite la dissolution de tannin, ce que ne fait pas l'acide iodique. L'ammoniaque ou la potasse caustique dissolvent le précipité, et la liqueur qui en résulte prend une couleur rouge foncée, due à l'oxydation du tannin. L'iode réduit se combine à l'alcali. L'acide gallique n'est pas précipité par l'acide hypériodique, mais le phénomène de coloration se produit comme avec l'acide tannique.

L'acide hypériodique est peu soluble dans l'alcool concentré et dans l'éther; la dissolution est sensiblement plus facile dans le premier que dans le dernier de ces liquides. Il finit par s'y modifier en passant à l'état d'acide iodique, que l'on reconnaît aisément au précipité qu'il produit avec l'azotate d'argent et à l'insolubilité de ce précipité dans l'acide nitrique. C'est toujours avec l'hypériodate d'argent ou de plomb, tous deux obtenus par l'hypériodate de soude, que l'on prépare l'acide hypériodique.

Il y a peut-être quelques remarques utiles à faire sur la préparation de l'hypériodate bibasique de soude.

En se fondant sur la réaction qui doit s'opérer entre les corps mis en présence, on recommande de prendre 1 équivalent d'iodate de soude et 3 équivalents d'hydrate d'oxyde de sodium, et de les soumettre, après les avoir fait dissoudre dans le moins d'eau possible, à un courant de chlore. On comprend aisement que si la réaction était tout à fait nette, on obtiendrait, en opérant ainsi, 1 équivalent d'hypériodate bibasique de soude IO⁷, 2 NaO, 3 HO et 2 équivalents de chlorure de sodium. Les choses ne se passent Pas complétement de cette manière; il reste toujours dans la dissolution qui reçoit le gaz chloré un excès d'iodate de soude, la moitié environ de la quantité employée. Les pro-Portions les plus convenables sont, parties égales, en poids d'oxyde de sodium et d'iodate de soude. En suivant exactement ces indications, nous obtenions toujours beaucoup d'hypériodate de soude, surtout si nous avions la précaution de faire dissoudre d'abord l'hydrate de soude et d'a-Jouter ensuite à cette dissolution l'iodate de soude, afin d'avoir une liqueur très-concentrée que nous introduisions, a Près avoir été filtrée, dans un ballon de verre plongeant dans de l'eau maintenue à une température voisine de son Point d'ébullition. Dans ces conditions, la réaction a lieu rapidement, et chaque bulle de chlore arrivant dans la liqueur presque bouillante est suivie d'un dépôt d'hypériodate de soude.

C'est avec ce sel que l'on prépare, par double décomposition, les hypériodates d'argent et de plomb qui servent eux-mêmes à l'obtention de l'acide hypériodique. Il est peu soluble dans l'eau, mais il s'y dissout très-bien à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique pur, débarrassé d'acide nitreux. Le nitrate d'argent ou de plomb donne lieu, dans cette dissolution, à un hypériodate insoluble de l'un oa de l'autre de ces métaux. L'hypériodate d'argent ainsi obtenu est représenté, comme l'ont très-bien indiqué MM. Magnus et Ammermüller, par la formule

10', 2 AgO, 3 HO.

Il se dissout parfaitement dans l'acide nitrique, et la dissolution, évaporée au bain-marie, laisse déposer pendant l'évaporation des cristaux jaune-orangé, ne contenant plus d'eau, et seulement 1 équivalent d'acide au lieu de 2. Ce dernier sel cède à l'eau distillée froide, par laquelle on le traite, de l'acide hypériodique pur, que l'on peut d'abord concentrer à la chaleur de l'eau bouillante. sans lui faire subir aucune altération; mais, plus tard, la concentration doit être terminée dans le vide de la machine, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique. L'acide hypériodique, ainsi préparé, fournit des cristaux qui ne renferment jamais la moindre trace d'acide iodique. Il n'en est pas tout à fait de même en suivant la méthode proposée par M. Bengiesser, méthode qui consiste à traiter l'hypériodate de plomb par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide que l'on obtient, lors même qu'on opère avec précaution et à une température ne dépassant pas 100 degrés, est toujours mélangé avec une petite quantité d'acide iodique. Nous avions soin aussi de n'employer que la proportion d'acide sulfurique justement nécessaire pour isoler l'acide hypériodique. Nous agissions, sous œ rapport, avec d'autant plus de sécurité, que nous connaissions, d'après nos propres analyses, la composition aumique de l'hypériodate de plomb. Il a pour formule

IO', 3 PbO, 2 HO.

Il se produit rapidement, et la réaction est complète en mettant en contact i équivalent d'hypériodate bibasique de de dissous dans l'eau, et 3 équivalents de nitrate de mb. On en sépare facilement l'acide hypériodique en soumettant, eucore hydraté, à l'action de 3 équivalents cide sulfurique ordinaire. Cet acide renferme toujours, tenu par ce procédé, un peu d'acide iodique, tandis que, éparé avec l'hypériodate d'argent, il est, comme nous vons déjà dit, parfaitement pur.

La transformation indiquée par M. Rammelsberg de l'iote de baryte en hypériodate, au moyen de la chaleur,
trnit aussi de l'acide hypériodique quand on décompose
dernier sel par l'acide sulfurique; mais ce procédé s'acupagne d'une perte considérable d'iode, ce qui empêra toujours d'en faire usage. Nous nous sommes cepent assuré que l'acide hypériodique est facilement isolé
la baryte par l'acide sulfurique.

Combinaison de l'acide hypériodique avec la soude.

Vous avons déjà vu que le chlore, arrivant dans une distion presque bouillante d'iodate de soude et de soude stique, donne lieu à un précipité d'hypériodate basique soude.

Vous devons la découverte de ce sel à MM. Magnus et mermüller, qui en ont fait connaître exactement la aposition. Il offre quelques propriétés remarquables, il était peut-être intéressant de reproduire par de nou-les expériences. Ainsi, il ne se décompose qu'en partie qu'il est chauffé jusqu'au rouge dans un tube ou une nue de verre. Sa constitution est la même que celle de ide hypériodique; seulement 2 équivalents d'eau de cet le y sont remplacés par 2 équivalents de base. Sa for-le se trouve être, par conséquent,

10, 2 NaO, 3 HO.

té à la température de 200 degrés, son état ne change 3 l'eau reste en combinaison. A la chaleur rouge, produite par la lampe à double courant, il perd de son poids des quantités généralement constantes.

- I. 181,2200 de matière ont perdu 0,3300; d'où 27,04 p. 100.
- II. 0sr,4135 de matière ont perdu 0,1125; d'où 27,20 p. 100.

III. os, 4650 de matière ont perdu 0,1250; d'où 26,88 pour 100.

IV. 05,4180 de matière ont perdu 0,1150; d'où 27,51 p. 100.

Si l'on admet, comme cela existe en effet, que toute la perte provient de l'eau et de 6 équivalents d'oxygène, on doit obtenir pour résultat, d'après la composition du sel, 27,55 pour 100, chiffre qui se rapproche beaucoup de celui de 27,16, représentant la moyenne de tous ceux que l'expérience a fournis. Ces faits, déjà observés par les auteurs de la découverte de l'acide hypériodique, conduisent à assigner au résidu une composition fort remarquable. L'équation suivante rend compte du phénomène:

$$10^7$$
, 2 NaO, 3 HO = 10 , 2 NaO + 0^6 + 3 HO.

Les propriétés de ce résidu tendent plutôt à faire croire qu'il est composé de IO³, 3 Na O + 1Na. Il se produirait donc un iodite mélangé d'iodure, et correspondant pour la nature aux chlorites décolorants. On peut en expliquer la formation de la manière suivante :

$$(10^{\circ}, 2 \text{ Na O}, 3 \text{ H})^2 = 10^{\circ}, 3 \text{ Na O}, 1 \text{ Na} + 0^{12} + 6 \text{ HO}.$$

Cet iodite, abandonné à l'air libre, absorbe de l'eau, de l'acide carbonique et se recouvre d'iode. Il est à peine soluble dans l'eau; mais au contact de ce liquide, il se colore bientôt en jaune, et exhale une odeur safranée, rappelant assez bien celle de l'iode; formée chaque jour par l'intervention de l'acide carbonique de l'atmosphère, la décomposition fait des progrès, et une plus forte proportion d'iode est mise en liberté. Il se comporte à l'air absolument comme le chlorite de chaux.

Il est aussi instantatiement décomposé par les acides

sulfurique, nitrique, chlorhydrique, sulfureux, acetique, tartrique et le chlore. Cette dernière réaction tend bien à prouver que l'iodite contient de l'iodure; car, autrement, on expliquerait difficilement l'action réductive du chlore sur un acide oxygéné de l'iode. Cet iodite finit par perdre tout son oxygène, quand il est porté à la chaleur du rougeblanc dans un creuset de platine.

Hypériodate monobasique de soude.

D'après MM. Magnus et Ammermüller, ce sel ne contiendrait pas d'eau de cristallisation, et aurait pour formule

IO1, NaO.

Maintenu pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique, dans le vide de la machine pneumatique, et analysé ensuite, nous y avons constaté i équivalent de base et, de plus, 4 équivalents d'eau, ce qui lui donne aussi, comme à l'hypériodate bibasique, une constitution semblable à celle de l'acide hypériodique cristallisé.

Nous l'avons obtenu par le procédé ordinaire, c'est-à-dire en saturant par l'acide hypériodique l'hypériodate bi-basique de soude. Malgré l'emploi d'un excès d'hypériodate, la liqueur conserve toujours une réaction acide. Cette liqueur, concentrée dans une étuve chauffée à 50-60 degrés, a fourni des cristaux rhomboïdaux, rougissant sensiblement la teinture de tournesol.

En représentant la composition de l'hypériodate monobasique de soude par IO, Na O, 4 HO, il perdrait par la chaleur 14,40 pour 100 d'eau. L'expérience nous a donné, à la température de 140 degrés, 14,47. Enfin, à la chaleur de la lampe à double courant, la perte a été, en oxysène et eau, de 37,20, et la théorie indique 36,80. Le résidu est formé exclusivement d'iodure neutre de sodium.

Hypériodate monobasique de potasse.

MM. Magnus et Ammermüller donnent à ce sel le nom d'hypériodate neutre de potasse, sans doute parce qu'il ne contient que i équivalent de base, car il n'est pas neutre; il rougit assez fortement le papier de tournesol. Formé par un acide pentahydrique, il était difficile qu'il en fût autrement.

Nous l'avons préparé en faisant arriver un courant de chlore dans une dissolution d'iodate de potasse et de potasse caustique. Par ce moyen, on obtient des cristaux prismatiques peu solubles dans l'eau, mais assez cependant pour que la dissolution ait une action sensible sur le tournesol. Ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Leur composition se trouve représentée par KO, IO'. On doit obtenir, en les soumettant à l'action de la chaleur:

L'expérience nous a donné :

Hypériodate de lithine.

L'hypériodate de lithine, qu'on n'avait pas encore essayé d'obtenir, se prépare très-bien en traitant le carbonate de cette base par l'acide hypériodique. La dissolution, étant évaporée à une douce chaleur, donne pour produit une masse cristalline qui se redissout entièrement dans l'eau. Les cristaux, desséchés dans le vide, et portés à la chaleur rouge dans un tube de verre, laissent dégager successivement de l'eau, de l'oxygène et de l'iode. La décomposition n'est cependant pas complète à ce degré de chaleur; le résidu fournit encore de l'iode au contact de l'acide sulfureux. Il paraît se produire, dans ce cas, comme nous le

errons plus tard, avec les hypériodates de baryte, de rontiane et de chaux, de l'hypériodate quinquibasique, e se décomposant qu'à la température du rouge-blanc.

Hypériodate monobasique d'oxyde d'ammonium.

Une dissolution d'acide hypériodique, versée dans de ammoniaque liquide, donne lieu à un précipité se fortant instantanément, et pouvant se dissoudre dans une rande quantité d'eau. La liqueur qui en résulte produit, ar une évaporation ménagée, des cristaux bien détermiés, dont la forme paraît être celle du prisme rhomboïdal. Is rougissent le papier de tournesol, et ils se dissolvent isément dans l'eau, additionnée de quelques gouttes d'aide nitrique. Le nitrate d'argent produit dans cette dissoution un précipité jaune-orangé, entièrement soluble dans 'acide nitrique.

Chaussés dans un tube de verre, les cristaux d'hypériolate d'oxyde d'ammonium se décomposent avec explosion. Ils ont pour composition, d'après notre analyse,

10', Az H'O, 4 HO.

Sur 100 parties, la théorie indiquerait :

L'expérience a fourni :

 Iode.
 53,33

 Ammoniaque.
 6,60

Des hypériodates de baryte.

Deux de ces hypériodates ont été découverts et analysés par M. Rammelsberg.

Le premier a pour formule

10°, 5 Ba O.

Sa composition correspond à celle de l'acide hypériodique

cristallisé. Les 5 équivalents d'eau y ont été remplacés par 5 équivalents de base. Le second a aussi une constitution assez remarquable; l'oxyde de barium s'y trouve seulement substitué à la moitié de l'eau contenue dans l'acide, 2 IO⁷, 5 BaO, 5 HO.

Il en est un troisième que nous avons obtenu en traitant par l'eau de baryte une dissolution d'hypériodate bibasique de soude dans de l'eau chargée de quelques gouttes d'acide nitrique. Il se produit sous la forme d'un précipité blanc, que nous avons lavé après l'avoir recueilli sur un filtre. Avant d'en rechercher la composition, nous l'avons desséché à l'étuve, et à une température qui ne dépassait pas 100 degrés.

La quantité de baryte fut déterminée en la transformant en sulfate, au moyen de l'acide sulfurique.

I. 05,330 d'hypériodate de baryte ont donné 0,208 de sulfate de baryte; d'où 63,03 pour 100.

II. 0^{sr},345 de même matière ont donné 0,219 de sulfate de baryte; d'où 63,45 pour 100.

En assignant à cet hypériodate la formule

on aurait, pour 100, sulfate de baryte 62,55, chiffre très-rapproché de celui que nous venons d'indiquer. Cette composition se trouve encore confirmée par d'autres résultats, se produisant en chaussant ce même sel jusqu'au rouge dans une cornue de verre ou un creuset de platine. Il se dégage de l'eau, de l'oxygène, de l'iode, et l'on obtient pour résidu un hypériodate à 5 équivalents de base; semblable à celui que M. Rammelsberg a vu se former en soumettant à une chaleur modérée l'iodate de baryte. On peut ainsi se rendre compte de cette réaction:

$$(IO7, 2 Ba O, 3 HO)2 = (IO7, 5 Ba O)2 + I 3 + O21 + 15 HO.$$

Cent parties doivent produire 62,30 d'hypériodate quin-

quibasique. Dans deux opérations successives, nous avons eu 61,83 et 61,55. On démontre que le résidu a bien cette composition par la quantité de sulfate de baryte, à laquelle il donne naissance quand on le traite par l'acide sulfurique. En opérant dans un creuset et à l'aide de la chaleur, nous avons obtenu, pour 100 parties, sulfate de baryte anhydre 103,88 dans une première expérience, et 103,28 dans une seconde. La théorie porte la quantité à 103,04, ce qui est tout à fait en rapport avec le nombre fourni par l'expérience.

Hypériodate de strontiane.

Il s'obtient comme l'hypériodate de baryte, en précipitant une dissolution d'hypériodate bibasique de soude par de l'eau de strontiane; il en a aussi les propriétés et la composition. La chaleur rouge le transforme en hypériodate quinquibasique. Analysé de la même manière que le sel de baryte, en le traitant par l'acide sulfurique, nous avons obtenu, en opérant sur 100 parties, 59,20 de sulfate de baryte, au lieu de 58,64 qu'on devrait obtenir en représentant sa formule par

IO, 2 Sr O, 3 HO.

La différence entre ces deux nombres est si faible, que nous sommes bien porté à penser que telle est la constitution atomique de l'hypériodate de strontiane.

Hypériodate de chaux.

Nous l'avons préparé en versant dans une dissolution d'hypériodate monobasique de soude, du nitrate de chaux. Le précipité blanc qui se produit est cristallin, vu au microscope. Il se comporte, à l'action de la chaleur, comme les hypériodates de baryte et de strontiane; il s'en dégage de l'eau, de l'oxygène, de l'iode, et le résidu contient 1 équivalent d'acide et 5 équivalents d'oxyde calcique. Il est composé de IO⁷, 2 CaO, 3 HO. 100 parties furent des-

séchées à la température de l'eau bouillante, et traitées ensuite par de l'acide sulfurique, qui a donné pour produit : sulfate calcique anhydre, 44,93; la théorie indique 45,35.

Hypériodate de magnésie.

Il est trop soluble pour être obtenu par double décomposition, au moyen d'une dissolution d'hypériodate monobasique de soude et d'un sel soluble de magnésie. Nous l'avons préparé directement par l'acide hypériodique et le carbonate de magnésie, qui passe entièrement en hypériodate insoluble, mais qu'un excès d'acide parvient à dissoudre. Cet hypériodate est formé de petits cristaux prismatiques très-visibles au microscope. Desséchés à la température ordinaire, ils restent transparents, et ont pour composition:

$$10^{\circ}$$
, 2Mg O , $3 \text{HO} + 9 \text{HO}$.

A la température de 100 degrés, ils perdent 9 équivalents d'eau, s'effleurissent et reprennent la constitution que nous avons reconnue à presque tous les hypériodiques. C'est encore, comme on le voit, un sel quinquibasique IO⁷, 2 MgO, 3 HO.

- I. 0^{sr}, 195 de matière ont donné 0,033 d'oxyde de magnésium; d'où 16,92 pour 100.
- II. 0⁵⁷,168 de même matière ont donné 0,028 d'oxyde de magnésium; d'où 16,66 pour 100.
- III. 0^{sr}, 102 de même matière ont donné 0,017 d'oxyde de magnésium; d'où 16,66 pour 100.
- IV. of, 288 de même matière ont donné 0,047 d'oxyde de magnésium; d'où 16,32 pour 100.

Nous obtenions ces résultats en calcinant le sel jusqu'au rouge-blanc, dans un creuset de platine, dans lequel il ne restait pour résidu que de l'oxyde de magnésium. Quelque-fois ce dernier oxyde a été dosé à l'état de sulfate. Quant

l'iode, nous en déterminions la quantité en traitant l'hyiriodate à la chaleur rouge, dans un creuset de porceine, par du carbonate de potasse pur, de manière à prolire de l'iodure de potassium, que nous transformions suite en iodure d'argent, au moyen d'une solution de trate de ce métal.

- · O¹,203 d'hypériodate de magnésie ont donné 0,190 d'iod'argent et 0,147 d'acide hypériodique; d'où 72,41 p. 100.
- 05,196 de même matière ont donné 0,181 d'iodure d'aret 0,141 d'acide hypériodique; d'où 72,94 pour 100.

ent parties d'hypériodate de magnésie, ayant la comtion indiquée ci-dessus, IO⁷, 2 MgO, 3 HO, donnet:

| Oxyde de magnésium | 16,54 |
|--------------------|-------|
| Acide hypériodique | 72,72 |

Hypériodate de zinc.

In l'obtient en traitant le carbonate de zinc hydraté par ide hypériodique. L'hypériodate produit a l'apparence de poudre grenue, qui ne retient pas de carbonate si l'on la précaution d'employer un léger excès d'acide hyiodique. On peut maintenir ce sel dans une étuve chaufa 100 et 120 degrés, sans lui faire subir la moindre fration. Il se dissout facilement dans l'eau distillée, adionnée de quelques gouttes d'acide nitrique. La dissoluprécipite en jaune par le nitrate d'argent; le précié est complétement soluble dans l'acide nitrique. Sa formule est

10', 42nO, HO.

| | Pour 100. | Expérience. |
|--------------------|-----------|-------------|
| Acide hypériodique | 51,96 | 51,23 |
| Oxyde de zinc | 45,49 | 46,20 |
| Eau | 2,55 | » |

Cet hypériodate, à 4 équivalents de base, se dissout

très-bien dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide. La dissolution, évaporée à une douce chaleur, donne des cristaux lamelleux, dont la composition se trouve représentée par 2 10⁷, 3 ZnO, 7 HO. Il y a donc production, dans ce cas, d'un sel sesquibasique.

Des oxydes manganeux et ferreux. — En présence de ces oxydes, l'acide hypériodique est ramené à l'état d'acide iodique. Cette réaction est suivie de la formation d'un précipité d'iodate manganique ou d'iodate ferrique.

Hypériodate plombique.

Il se prépare, comme nous l'avons déjà dit, en versant dans une dissolution d'hypériodate bibasique de soude du nitrate de plomb. L'hypériodate de plomb se précipite sous forme de petits cristaux accolés les uns aux autres, trèsvisibles au microscope, mais difficiles à bien caractériser. Ils se dissolvent promptement dans de l'eau contenant quelques gouttes d'acide nitrique. Après avoir été desséchés dans le vide de la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique, ils peuvent être alors portés à la température de 120 à 130 degrés, sans perdre de leur poids. L'eau de cristallisation ne s'en échappe qu'au moment où la chaleur est assez élevée pour les décomposer. Exposés à la flamme de la lampe à double courant, dans un tube scellé à une de ses extrémités, ils perdent de l'eau, de l'oxygène, de l'iode, et laissent pour résidu un composé défini d'iodure et d'oxyde de plomb, dont la formule est représentée par

Pb I, 5 Pb O.

Ce composé est déjà connu; il porte dans les auteurs le nom d'iodure pentaplombique. On se rendra facilement compte de sa formation en admettant, dès à présent, ce que d'ailleurs nous démontrerons bientôt, que l'hypériodate de plomb est formé de IO⁷, 3 PbO, 2 HO. Voici les résultats que nos expériences ont fournis:

I. of,670 de matière ont perdu à la chalcur rouge 0,172; d'où 25,67 pour 100.

II. o¹⁷,815 de matière ont perdu à la chaleur rouge 0,210; d'où 25,78 pour 100.

III. ost,362 de matière ont perdu à la chaleur rouge 0,346; d'où 25,40 pour 100.

La pertedoit être, pour 100, de 26,40, si, comme cela est présumable, 2 équivalents d'hypériodate (IO⁷, 3PbO, 2HO)² produisent à cette haute température,

$$(PbI, 5PbO) + O^{5} + I + 4HO.$$

Nous avons dosé l'oxyde de plomb de l'hypériodate en traitant celui-ci par l'acide sulfurique, de manière à obtenir du sulfate.

I. osr, 905 de matière ont donné 0,705 de sulfate de plomb; d'où 84,30 pour 100.

II. Ost,655 de matière ont donné 0,547 de sulfate de plomb; d'où 83,51 pour 100.

III. or,643 de matière ont donné 0,540 de sulfate de plomb; d'où 83,98 pour 100.

IV. or,742 de matière ont donné 0,627 de sulfate de plomb; d'où 84,50 pour 100.

V. \mathbf{O}^{gr} ,530 de matière ont donné 0,442 de sulfate de plomb ; d'où 83,96 pour 100.

La moyenne est, pour 100, de 84, 05, nombre très-rapproché du chiffre 84, 70, que l'on obtiendrait en adoptant pour l'hypériodate de plomb la formule

Pour déterminer la quantité d'iode contenue dans l'hypériodate de plomb, nous avons employé plusieurs moyens: il en était un qui consistait à soumettre le sel à l'action d'une dissolution bouillante de potasse caustique; mais ce moyen ne donne pas de très-bons résultats: la potasse, dans ces conditions, ne s'empare pas complétement de l'acide hypériodique. On voit se produire aussi du bioxyde de plomb provenant de la propriété réductive du protoxyde hydraté sur l'hypériodate de potasse qui se trouve ramené à l'état d'iodate.

On dosera au contraire très-bien l'iode de l'hypériodate de plomb en exposant ce sel, à une chaleur rouge, à l'action du carbonate de potasse pur. On dissout dans l'eau le produit de la calcination, et l'on filtre la liqueur. En y versant une dissolution de nitrate d'argent, il s'y forme d'abord un précipité jaune d'iodure d'argent, et, plus tard, ce précipité est blanc, quand il est dù au carbonate de potasse, dont il existe toujours un excès. On peut cesser d'ajouter du nitrate d'argent dès qu'on voit se former le précipité blanc; car ce cas-là est un signe certain que la liqueur ne renferme plus d'iodure de potassium.

Nous avons obtenu, comme résultat de plusieurs expériences, 42,20 d'iodure d'argent pour 100 parties d'hypériodate de plomb. Cette quantité d'iodure représente 23,27 d'iode et 33,54 d'acide hypériodique. La théorie indique le chiffre 34,13.

Nous pourrions donc établir les rapprochements suivants:

L'hypériodate de plomb, formé de

| | Pour 100. | Exper. |
|---|--------------|--------|
| 3 équivalents d'oxyde de plomb, a donné. | 62,49 | 61,83 |
| 1 équivalent d'acide hypériodique, a donné. | 34,13 | 33,54 |
| 2 équivalents d'eau, a donné | 3 ,38 | * |

Nous nous sommes, comme on le voit, contenté de démontrer l'existence de l'eau, sans en rechercher la quantité. Cette recherche était inutile, puisque nous avions déterminé des proportions de base et d'acide. Dans ce sel, 3 seulement des équivalents de l'acide ont été remplacés par un nombre égal d'équivalents d'oxyde plombique.

De l'hypériodate de cuivre.

On l'obtient par double décomposition, en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par l'hypériodate monobasique de soude. La liqueur en retient une quantité assez notable. On parvient à le préparer avec moins de perte en traitant le carbonate de cuivre hydraté par un léger excès d'acide hypériodique. Dans ce cas, l'acide hypériodique se substitue à l'acide carbonique, sans que le périodate qui en résulte se dissolve. Obtenu par le premier ou par le second procédé, le sel a toujours la même composition. Sa formule est

4 Cu O, HO, 10³.

| L'analyse nous a donné sur 100 | parties : | |
|--------------------------------|-----------|----------|
| | 1 | Théorie. |
| Acide hypériodique | 51,go | 52,16 |
| Oxydre cuivrique | 45,54 | 45,27 |
| Eau | D | 2,57 |

Nous avons aussi étudié les hypériodates monobasique et bibasique d'argent. Ce dernier cristallise parfaitement, et ses cristaux ont la forme du prisme rhomboïdal. Ces mêmes cristaux contiennent, avec les 2 équivalents de base, 3 équivalents d'eau. Notre analyse de ces deux hypériodates n'a rien ajouté à celle de MM. Magnus ct Ammermüller.

De l'action de l'acide hypériodique sur les alcalis organiques.

Notre unique but, en nous occupant de l'étude de l'acide hypériodique, avait été d'abord de rechercher comment il se comporte en présence des bases végétales. Cette étude n'avait pas été faite par MM. Magnus et Ammermüller. L'acide hypériodique s'unit difficilement aux bases organiques, et les composés résultant de cette union s'al-Ann. de Chim. et de Phys., 3º serie, 7. XXXIV. (Mars 1852.)

tèrent rapidement. La difficulté de produire des combinaisons bien déterminées nous aurait fait abandonner ce travail, si nous n'eussions pas pensé à le rattacher à des recherches plus complètes sur les propriétés générales de cet acide. Aussi ne sera-t-on pas étonné d'apprendre que nos premières tentatives, pour former des sels avec les alcalis organiques et l'acide hypériodique, remontent déjà à plusieurs années. Nous ne sommes pas non plus surprit de savoir que, pendant tout ce temps, des essais semblables aux nôtres aient été faits ailleurs. On trouve dans l'Annuaire de MM. Laurent et Gerhardt, année 1850, que M. Budker jeune a cherché à unir l'acide hypériodique avec les alcalis organiques, et qu'il n'a réussi à obtenir une combinaison bien définie qu'avec la strychnine. Nousmême, des nos premières expériences, nous avions observé cette réaction facile entre cette base et l'acide hypériodique, et nous avions obtent des cristaux représentant de trèslongues aignilles. Quoique la combinaison avec les autres bases végétales soit difficile, elle n'est cependant pas impossible, si l'alcaloïde est dissous dans l'alcool au moment où il doit être saturé par l'acide.

Hypériodate de quinine.

Nos premiers essais ont eu lieu sur de la quinine hydratée, récemment obtenue du sulfate au moyen de l'ammoniaque. Nous la traitions par une dissolution d'acide hypériodique qu'elle ne saturait jamais bien complétement, quoiqu'elle fût employée en léger excès. Cette saturation doit se faire à la température ordinaire; car, si la chaleur est un peu élèvée, l'acide oxyde la base en se transformant en acide iodique. La concentration de la dissolution d'hypériodate de quinine se produit très-bien au-dessus de l'acide sulfurique dans le vide de la machine pueumatique. Au bout de peu de temps de séjour dans le vide, la dissolution se recouvre d'une matière d'un aspect l'unifeux,

jouissant des propriétés adhésives de la térébenthine. Cette matière, en augmentant de densité, ne tarde pas à se précipiter au fond du vase, et se montre ensuite sous la forme de petits éristaux lorsque toute l'eau a disparu. Ces cristaux, chauffés sur une lame de platine, se décomposent avec explosion en ne laissant qu'une faible trace de charbon. Ils sont très-solubles dans l'eau; la dissolution précipite en jaune par le nitrate d'argent, et le précipité est entièrement soluble dans l'acide nitrique, ce qui prouve que l'acide hypériodique n'a encore subi aucune altération. Il n'en est plus de même après un certalti laps de temps; une grande partie de l'acide a perdu de son oxygène, et les cristaux, de blancs qu'ils étaient d'abord, ont pris, après cette réaction, une teinte brune.

Ce sont ces résultats peu satisfaisants qui nous ont déterminé à employer une autre méthode, qui consiste dans la saturation mutuelle de deux dissolutions alcooliques, l'une de la base, l'autre de l'acide. Après la saturation, la liqueur doit être mise à évaporer dans une étuve chanffée à 30 ou 40 degrés. Par la disparition de l'aktool on voit se produire de petites masses arrondies, du centre desquelles partent en rayonnant un grand nombre de cristaux aiguillés. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau; ils s'y dissolvent au contraire très-facilement à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique. L'ammoniaque et le nitrate d'argent forment dans cette dissolution des précipités. Celui que produit le nitrate d'argent est jaune, soluble dans l'acide nitrique, ce qui indique que l'acide hypériodique n'y est pas accompagné d'acide iodique.

Nous avons analysé l'hypériodate de quinine éti le soumettant à l'action d'une dissolution d'acide sulfureux, en ayant soin de n'employer de cette dissolution que la quantité nécessaire pour transformer l'acide hypériodique en acide iodhydrique. Nous ajoutions ensuite du nitrate d'argent à la liqueur pour fixer l'iode à l'état d'iodure d'argent qui était recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'eau bouillante contenant un peu d'acide nitrique. Dans cette même liqueur filtrée restait la quinine et l'excès de nitrate d'argent. On isolait aisément ce dernier métal par l'acide chlorhydrique, et la quinine par l'ammoniaque.

En opérant sur de l'hypériodate de quinine desséché dans une étuve à 40 degrés, os, 500 ont donné 0, 160 d'iodure d'argent, qui représentent:

| Acide hypériodique | or, i 268 |
|--------------------|-----------------------|
| Quinine | o ^{gr} ,2313 |
| Eau par différence | ofr,1419 |

Ce sel serait donc formé de 1 équivalent d'acide hypériodique, de 1 équivalent de quinine et de 22 équivalents d'eau (C³⁸ H²⁴ N² HO) IO¹ + 22 HO. En effet, des résultats ci-dessus et de la formule que nous venons de donner, on arrive aux nombres suivants:

| | Expérience. | Théorie. |
|------------------------------|-------------|----------|
| Acide hypériodique pour 100. | 25,36 | 26,05 |
| Quinine | 46,25 | 45,73 |
| Eau par différence | , » | 28,22 |

De ce même sel, desséché à 100 degrés au lieu de 40 seulement, on a obtenu de 0gr,530 de matière 0,1860 d'iodure d'argent, et par conséquent:

| | Pour 100. | Expérience. | Théorie. |
|---------------------|------------------------|-------------|----------|
| Acide hypériodique. | o ^{gr} , 1463 | 27,60 | 28,22 |
| Quinine | o ^{şr} ,2650 | 50,00 | 49,53 |
| Eau | o ^{gr} , 1187 | 22,40 | 22,25 |

Par cette dessiccation, l'hypériodate a perdu 4 équivalents d'eau, et sa formule est

$$(C^{38} H^{24} N^{2} HO) IO^{7} + 18 HO.$$

Cinchonine. — Cette base ne se comporte pas tout à fait comme la quinine en présence de l'acide hypériodique. Elle ne se sature que très-difficilement, et la liqueur rougit

toujours la teinture de tournesol. Évaporée dans le vide de la machine pneumatique au-dessus de l'acide sulfurique, cette liqueur présente à peu près les mêmes phénomènes que la dissolution d'hypériodate acide de quinine; elle laisse précipiter une matière résinoïde ayant les propriétés adhésives de la térébenthine. Quand toute l'eau a disparu, le microscope permet de voir au sein de cette matière une foule de cristaux prismatiques. Au bout de peu de temps ces cristaux jaunissent, et l'acide qu'ils renferment est ramené à l'état d'acide iodique. L'action oxydante de l'acide hypériodique se manifeste bien plus rapidement sur la cinchonine que sur la quinine.

On obtient cependant la saturation de l'acide hypériodique par la cinchonine en adoptant le même procédé que pour la quinine, c'est-à-dire en versant la dissolution alcoolique d'acide hypériodique dans de l'alcool chargé de cinchonine. La liqueur neutre, résultant de ce mélange, fournit, par une évaporation à une douce chaleur, des cristaux très-courts, prismatiques, altérables à l'air dès qu'ils ne sont plus recouverts de liquide. Par le contact un peu prolongé de l'air, ils prennent une teinte jaune, et l'acide hypériodique se trouve en grande partie transformé en acide iodique. La réduction peut être complète, car l'acide nitrique et l'amidon y décèlent la présence d'un iodure.

Morphine.—La morphine, comme nous l'avons déjà dit, réagit sur l'acide hypériodique comme sur l'acide iodique. De l'acide est mis en liberté, et une portion de cet iode entre en combinaison avec l'alcaloïde pour former un iodure.

Strychnine. — Traitée directement par l'acide hypériodique ou préalablement dissoute dans l'alcool, la strychnine donne, par l'évaporation dans le vide de la dissolution, des cristaux volumineux. Ces cristaux ont la forme d'un prisme à six pans, terminé par une pyramide à quatre faces. Chaussés sur une lame de platine, ils se décomposent sans explosion, en laissant une légère trace noire. Dissons dans l'eau, ils précipitent en jaune par le nitrate d'argent, et le précipité est entièrement soluble dans l'acide nitrique. La dissolution d'hypériodate de strychnine ne devient jamais rouge, comme cela s'observe toujours avec celle de l'iodate de cette même base.

Brucine. — L'acide hypériodique s'y combine plus facilement quand elle est dissoute dans l'alcool que lorsqu'elle est à l'état pulvérulent. Par l'évaporation de la dissolution dans une étuve de 30 ou 40 degrés, on obtient de belles aiguilles incolores, qui se décomposent avec un léger bruit lorsqu'elles sont exposées sur une feuille de platine, à la chaleur d'une lampe à alcool. Il ne reste pour résidu que des traces de charbon.

Vérutrine. — La combinaison de cette base avec l'acide hypériodique s'opère surtout par l'intermédiaire de l'alcool, dans lequel elle se dissout très-facilement. Elle n'exige, pour être complétement saturée, qu'une faible quantité d'acide. La liqueur, abandonnée au contact de l'air chaud, s'évapore rapidement et laisse déposer une matière d'apparence butyreuse, qui ne tarde pas à devenir plus dure et résinoïde. Il existe au sein de cette matière une foule de cristaux que le microscope permet de voir, mais dont la forme est difficile à caractériser. On peut aisément s'assurer, à l'aide du nitrate d'argent, que l'acide hypériodique n'a subi, dans ces cristaux, aucune altération.

RECHERCHES SUR LA POPULINE. (Extrait d'une Lettre de M. PIRIA à M. DUMAS.)

Vous savez qu'en 1830 M. Braconnot annonça la découverte d'une matière cristallisée, qu'il parvint à extraire des feuilles et de l'écorce du tremble (Populus tremula), et qu'il appela populine. C'est cette substance que je viens d'étudier et dont je prends la liberté de vous entretenir.

Après avoir vainement cherché à dédoubler la populine au moyen de la synaptase, j'ai eu recours à d'autres agents, et les réactions que j'ai observées m'ont conduit à envisager cette substance comme un groupement complexe résultant de la réunion de l'acide benzoïque, de la saligénine et du sucre de raisin dans une seule molécule. Les produits de décomposition qui en dérivent, par l'action des différents réactifs, sont exactement les mêmes que ceux qui résulteraient de la métamorphose des groupements secondaires qu'elle renferme. Ainsi, avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, la populine produit de l'hydrure de salicyle en grande abondance; par l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, elle se transforme en acide nitrobenzoïque, en acide phénique trinitré et en acide oxalique; enfin, sous l'influence des acides, elle se dédouble en acide benzorque, en salirétine et en sucre de raisin. Je passe sous silence les autres réactions qui découlent de la constitution mentionnée.

La composition élémentaire de la populine est représentée par la formule

$$C^{40} H^{22} O^{16} + 4 Aq.$$

A 100 degrés, elle perd ses 4 équivalents d'eau et devient complétement anhydre. Cette formule résulte de la réunion d'équivalents égaux d'acide benzoïque, de saligénine et de sucre, avec élimination de 4 équivalents d'eau par l'effet du double accouplement, comme il résulte de l'équation suivante:

$$C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^8O^4 + C^{12}H^{12}O^{12} - 4HO = C^{46}H^{22}O^{16}$$

Ceci établi d'une part, vous voyez qu'on pourrait encore regarder la populine comme le résultat de la réunion de 1 molécule d'acide benzoïque avec 1 molécule de salicine, moins 2 équivalents d'eau, comme il arrive dans tous les cas analogues. On aurait en effet :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4} - 2HO = C^{46}H^{22}O^{16}.$$

Cette dernière manière d'envisager sa constitution moléculaire m'ayant fait entrevoir la possibilité de convertir la populine en salicine, j'ai fait des expériences dans cette direction, par lesquelles mes prévisions se sont réalisées avec un bonheur inattendu. Il suffit en effet de faire bouillir de la populine avec de l'eau de baryte, pour obtenir, au bout de quelques minutes, une solution parfaitement limpide et incolore, qui, après la séparation de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, ne renferme autre chose que du benzoate de baryte et de la salicine. La salicine ainsi préparée se dédouble sous l'influence de la synaptase et des acides, comme la salicine ordinaire, et se comporte absolument de la même manière avec les autres réactifs. L'analyse de la salicine artificielle m'a donné, dans deux expériences, les nombres suivants:

| Carbone | 54,20 | 54,65 |
|-----------|-------|-------|
| Hydrogène | 6,36 | 6,41 |

qui se confondent avec ceux qu'on avait obtenus par l'analyse de la salicine naturelle.

Si l'on fait dissoudre à froid de la populine dans dix ou douze fois son poids d'acide nitrique pur à 1°,30, il se produit un nouveau corps, que j'appelle benzohélicine, par des raisons puisées dans sa constitution moléculaire. La benzohélicine n'est pas décomposée par la synaptase; mais, sous l'influence des acides et des alcalis, elle se dédouble en acide benzoïque, en hydrure de salicyle et en sucre de raisin. Ce corps, par conséquent, est à l'hélicine ce que la populine est à la salicine, et il serait peut-être convenable de remplacer le mot populine par celui de benzosalicine. La benzohélicine se transforme en hélicine quand on la fait bouillir avec de la magnésie caustique, qui lui enlève l'acide benzoïque, sans altérer l'hélicine produite.

nt de terminer cette Lettre déjà assez longue, permoi de vous communiquer un autre fait, sans imce sans doute, mais qui pourra fournir des données nimistes qui s'occuperont du même sujet. C'est l'exisde l'homologue de l'acétone dans la série éthalique. lone s'obtient avec la plus grande facilité en distilapidement de l'acide éthalique avec un excès de chaux e. Pour le purifier, il suffit de le faire cristalliser plufois dans l'alcool bouillant, qui le dissout d'autant qu'il est plus concentré. Il se présente en petites nacrées, dont voici la composition:

82,46

82,94

| Hydrogène | 13,94 | 14,04 |
|---------------------------|----------------|--------|
| résultats conduisent à la | formule | |
| C62 H62 | O², | |
| onnerait: | | |
| C ⁶² | 372 | 82,67 |
| H ⁶² | 62 | 13,78 |
| 0^2 | 16 | 3,55 |
| | 450 | 100,00 |

MÉMOIRE

développement de l'électricité dans les combinaisons chimiques, et sur néorie des piles formées avec un seul métal et deux liquides différents;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

i cru devoir poursuivre, par de nouvelles expées, les recherches commencées depuis longtemps sur eloppement de l'électricité dans les piles formées avec ul métal et deux liquides différents, et dont les rés principaux ont été successivement communiqués à l'Académie (1). J'ai coordonné, dans ce Mémoire, ces différents travaux, qui m'ont conduit à démontrer que dans les piles ainsi formées, le développement de l'électricité est sujet aux mêmes lois générales de l'électricité voltarque. Je na me propose pas de considérer, dans ce Mémoire, tous ces phénomènes électrochimiques, déconverts et étudiés par MM. Becquerel, de la Rive et Nobili, et qui se produisent dans le contact des dissolutions salines, acides au alcalines, très diluées. Les courants électriques ainsi obtenus sont très-faibles et sujets à des anomalies très-grandes dans leur intensité et direction. Au contraire, les piles formées d'un seul métal et de deux liquides différents, que j'ai étudiées, sont douées d'une grande puissance, et leurs effets peuvent être mesurés par les quantités des produits électrochimiques obtenus et comparés aux changements chimiques qui, dans le même temps, se produisent dans l'intérieur de ces piles.

La disposition que j'ai adoptée dans ces piles est trèssimple: un des liquides est contenu dans un bocal de verre, dans lequel plonge un récipient cylindrique de terre cuite, comme on l'emploie dans les piles de Grove et de Bunsen, et qui est rempli de l'autre liquide; deux lames de platine, larges de 3 centimètres et hautes de 12 centimètres, réunies ensemble par une pince métallique, plongent dans les deux liquides, J'ai souvent employé deux cylindres porens remplis des deux liquides, et plongés ensemble dans une dissolution de 1 partie d'acide sulfurique et de 8 à 10 d'eau.

Voici les noms des différents liquides employés dans ces piles. Ceux qui fonctionnent, comme le zinc, dans le couple voltaïque sont :

1°. Une dissolution concentrée de pentasulfure de pe-

⁽¹⁾ Séances de l'Académie des Sciences du 31 décembre 1849 et du 3 février 1851.

tassium (KS⁵), telle qu'on l'obtient en faisant bouillir une dissolution concentrée de potasse caustique avec un exces de soufre;

- 2°. Une dissolution concentrée de monosulfure de potassium (KS), obtenue en saturant avec l'acide sulfhydrique une partie de potasse et en la mélangeant avec une autre partie restée à l'état de potasse caustique;
 - 3°. Une dissolution saturée d'acide sulfureux;
 - 4°. Une dissolution saturée d'hyposulfite de soude;
 - 5°. Une dissolution saturée de sulfite de potasse;
- 6°. Une dissolution saturée de potasse caustique concentrée;
 - 7°. Une dissolution saturée de protosulfate de fer.

Ceux qui fonctionnent, comme le platine ou le chivre, dans le couple voltaïque sont :

- 1°. L'acide nitrique pur et concentré;
- 2°. Une dissolution concentrée d'acide chromique;
- 3°. Une dissolution de 1 partie d'acide sulfurique et de 8 à 10 d'eau;
- 4°. Une couche, plus ou moins épaisse, de bioxyde de plomb tassée sur la lame de platine, et imbibée de la dissolution d'acide sulfurique.

Il est connu de tous les physiciens, que la pile à potasse et à acide nitrique a été découverte par M. Becquerel, et que MM. de la Rive et Schönbein ont employé le bi-oxyde de plomb au lieu de l'acide nitrique dans le couple voltarque.

Je commencerai par décrire les effets généraux obtenus avec ces différentes piles. Le courant électrique était mesuré par la quantité d'eau décomposée dans un voltamètre, et par la déviation de l'aiguille du galvanomètre comparable de Nobili.

Les électrodes du voltamètre étaient deux fils de platine de 1 ; millimètre de diamètre et de 25 millimètres de longueur; dans quelques cas, le courant était mesuré par le poids du cuivre précipité sur l'électrode négatif, qui était, dans ce cas, une lame de platine semblable à celles employées dans les piles.

Un couple, formé avec une dissolution concentrée de pentasulfure de potassium et d'acide nitrique, donne un courant qui décompose très-visiblement l'eau du voltamètre, et produit une déviation fixe au galvanomètre de 75 à 76 degrés. On obtient aussi une étincelle bien distincte en interrompant le circuit de ce couple à travers le mercure. En laissant le circuit fermé, la déviation diminue, et, après quelques heures, l'aiguille reste fixe entre 25 et 30 degrés. Il suffit d'enlever la couche de soufre très-divisée qui s'est déposée sur la lame de platine, pour obtenir de nouveau la déviation primitive.

J'ai disposé en pile 12 couples de pentasulfure de potassium et d'acide nitrique, et, en faisant passer le courant dans le galvanomètre et dans le voltamètre, j'obtenais une déviation fixe de 75 degrés, et, dans le même temps, 71 centimètres cubes de mélange gazeux en 5 minutes. Avec 6 couples, la déviation était de 65 degrés, et l'on avait 47°c, 25 de mélange gazeux dans le voltamètre. Enfin, avec 3 couples, la déviation était de 53 degrés, et la quantité de mélange gazeux était de 16°c, 75.

Évidemment, la force de cette pile est très-grande, et supérieure à celle de toutes les piles voltaïques que nous possédions avant celles de Grove et de Bunsen. En effet, une pile de 12 éléments de Grove, dont j'ai fait passer le courant dans le même voltamètre, n'a donné que 133 centimètres cubes de mélange gazeux, c'est-à-dire moins que le double de la quantité obtenue avec la pile à deux liquides.

En interposant entre l'acide nitrique et la dissolution de pentasulfure de potassium, contenus en deux cylindres poreux, une couche de la dissolution d'acide sulfurique, tous les essets précédemment décrits restent les mêmes. Il faut dire également d'un mélange de parties égales de nitrate de potasse, d'acide sulfurique et d'eau, qu'on peut employer au lieu de l'acide nitrique, et avec les mêmes résultats.

En fermant le circuit d'un couple, formé de pentasulfure de potassium et d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre, on voit à l'instant le cuivre se précipiter sur la lame négative de platine; avec une pile de plusieurs couples ainsi formés, on peut obtenir le poids du cuivre déposé sur chaque lame négative de la pile, et, dans le même temps, le poids du cuivre déposé sur l'électrode négatif du voltamètre.

On peut aussi former un couple avec la dissolution de pentasulfure de potassium et celle d'acide sulfurique; dans ce cas, il y a de l'hydrogène qui se dégage sur la lame négative, et, en composant ainsi une pile de plusieurs couples, on peut obtenir, dans le même temps, l'hydrogène développé dans chaque couple et celui du voltamètre.

J'ai employé une solution concentrée de monosulfure de potassium, au lieu de celle de pentasulfure, et tous les effets précédemment décrits ont été exactement les mêmes, avec la seule différence qu'ils sont restés constants pendant très-longtemps. Ainsi, un couple de monosulfure de potassium et d'acide nitrique, qui donnait une déviation fixe de 75 à 80 degrés, a conservé cette intensité pendant deux jours. Il n'y a pas de soufre, comme d'ailleurs on aurait pu le prévoir facilement, qui se dépose sur la lame de platine, et qui empêche le passage du courant.

J'ai préparé une pile de 12 couples avec une dissolution très-concentrée de potasse purifiée à l'alcool et avec l'acide nitrique pur; ces deux liquides étaient contenus en deux vases poreux qui plongeaient dans la dissolution d'acide sulfurique. Le courant de cette pile donne une déviation fixe de 46 à 48 degrés et 11 centimètres cubes de mélange gazeux en 5 minutes. Avec 6 éléments, la déviation est de 3 degrés, et le mélange gazeux de 3 cc, 25. Avec 3 élé-

ments, la déviation n'est plus que de 3 à 4 degrés, et la décomposition de l'eau, quoique très visible, est en quantité si petite, qu'elle ne peut être mesurée avec exactitude. On obtient, dans le même temps, du gaz oxygène sur la lame positive de chaque comple, et je décrirai plus tard les résultats obtenus en comparant les produits électrochimiques de l'intérieur de la pile à ceux qu'on a dans le voltamètre. Lorsqu'on fait passer le courant de cette pile dans le fil du galvanomètre seulement, les déviations obtenues en variant les nombres des couples ont été les suivantes:

| Nombre des éléments. | Déviation fixe |
|----------------------|----------------|
| 1 | 53 ° |
| 2 | 5 ₉ |
| 3 | 59 5g |
| 4 | 6o |
| . | 58 |
| 6 | 55 |
| 12 | 55 |

J'ai formé jusqu'à 25 couples, en employant de l'acide nitrique du commerce et une dissolution concentrée de potasse à la chaux. Le courant de cette pile avait sensiblement la même intensité avec 5, 10, 15, 20 ou 25 couples.

C'est en réunissant les lames de platine qui plongent dans la potasse et celles qui plongent dans l'acide nitrique, qu'on trouve, au galvanomètre, des effets proportionnels à l'étendue des surfaces métalliques ainsi formées, ou à la section du conducteur liquide. Je me borne à faire rémarquer que ces derniers résultats sont une conséquence nécessaire de la loi de MM. Ohm et Pouillet.

Voici maintenant les résultats obtenus avec 12 éléments; chacun désquels était formé d'une dissolution saturée d'acide sulfureux et d'acide nitrique contenus dans les deux cylindres poreux et plongés dans la dissolution d'acide sulfurique.

Le courant ainsi obtenti donnait une déviation fixe de

40 à 45 degrés, et l'on obtenait dans le voltamètre 6^{ce}, 75 de mélange gazeux en 5 minutes. Lorsque le courant était transmis par le seul fil du galvanomètre, la déviation des 12 éléments était de 62 degrés. En substituant à la dissolution d'acide sulfureux celle de sulfite de potasse, formée avec la même dissolution, après avoir été neutralisée, les effets électriques ont été les mêmes : ainsi la déviation fixe était de 45 degrés, et l'on avait 7 centimètres eubes de mélange gazeux dans le voltamètre.

J'ai également composé une pile de 12 éléments, dont chaque écuple était formé d'une dissolution concentrée et récentment préparée de protosulfate de fer et d'acide nitrique. Avec cette pile, il y avait une déviation fixe de 16 degrés, et 80 centimètres cubes de mélange gazeux en 5 minutes. Avec 3 de ces couples, on obtient très-distinctement la décomposition de l'eau du voltamètre. En faisant passer le courant dans le fil du galvanomètre seulement, on à une déviation fixe de 45 à 46 degrés.

On petit augmenter la force de ce couple en employant la même dissolution de sulfate de protoxyde de fer, après lui avoir fait absorber du deutoxyde d'azote. La déviation de la pile devient ainsi de 24 à 25 degrés, et le mélange gazeux, obtenu dans le voltamètre, est de 2^{cc}, 10 dans 5 minutes.

Toutes les expériences que je viens de rapporter ont donné les mêmes résultats lorsqu'une couche de la dissolution d'acide sulfurique était interposée entre les deux liquides.

En employant une couche de bioxyde de plomb sur la lame négative et un couple formé de la dissolution de pentasulfure de potassium et de celle d'acide sulfurique, j'ai obtetru, avec une pile de 12 éléments, une déviation fixe de 35 degrés, et 2^{cc},75 dans 5 minutes dans le voltamètre. Peu à peu le bioxyde se détache, devient jaune-rougeatre en se changeant en protoxyde, et la déviation diminue dans le même temps; sur tous les points de la lame qui ne sont plus recouverts de bioxyde, on voit se dégager des bulles de gaz hydrogène.

Je n'ai pu former qu'un seul couple avec une dissolution concentrée d'hyposulfite de soude et d'acide nitrique. Ce couple décompose l'eau, et donne une déviation fixe de 40 à 45 degrés. Il en est de même, lorsqu'on remplace l'acide nitrique par une dissolution concentrée d'acide chromique.

J'ai à peine besoin de faire remarquer qu'en composant 1 couple avec les dissérents liquides que j'ai nommés, et avec l'eau rendue conductrice par une certaine quantité de sel marin, les essets électriques sont à peine sensibles au galvanomètre, et tels à n'exercer aucune influence dans la production de l'électricité des piles décrites dans ce Mémoire.

Après avoir exposé les phénomènes généraux obtenus avec les piles formées d'un seul métal et de deux liquides différents, et dont la puissance est presque aussi grande que celle des couples voltaïques les plus forts que nous possédons aujourd'hui, il nous reste à donner la théorie de ces piles, et à montrer, comme j'espère l'avoir fait, qu'elle est la même que celle du couple voltaïque.

Je commencerai par décrire une expérience qui prouvers avec évidence que le dégagement de l'électricité a lieu dans nos piles, indépendamment de l'arc métallique.

Il faut pour cela substituer, d'une manière convenable, à l'arc de platine le filet nerveux de la grenouille galvanoscopique, qu'on tient isolé de la main de l'observateur avec un tube de verre. A cet effet, on fait plonger dans les deux liquides de la pile deux tubes de verre remplis de sable tassé, et mouillé d'une dissolution de sel marin ou d'eau pure. En faisant communiquer les bases supérieures de ces cylindres de sable avec deux points différents du filet nerveux de la grenouille, on voit se réveiller des con-

tractions très-fortes, et en changeant la position du nerf vis-à-vis les deux liquides de la pile, on obtient, sans incertitude, la preuve de la direction du courant ainsi développé, et telle qu'elle est donnée par le galvanomètre.

Au moment où le circuit des piles que nous avons décrites est fermé, on voit naître dans les liquides qui composent le couple, et spécialement au contact des lames de platine, des changements chimiques qui dénotent très-manifestement, et à la simple observation, quelles sont les affinités qui entrent en jeu et les décompositions qui s'opèrent. Ainsi, dans tous les cas, il y a du gaz nitreux qui se produit au contact de la lame plongée dans l'acide nitrique. La dissolution d'acide chromique devient brune et d'une couleur verdâtre; le bioxyde de plomb se change en protoxyde, et dans la dissolution d'acide sulfurique il y a du gaz hydrogène développé sur la lame négative de chaque couple. Au contraire, dans le liquide qui est en contact avec la lame positive, les changements qui s'y opèrent dénotent manifestement une action oxydante, qui commence à se produire au contact de la lame métallique au moment où le circuit est fermé. Ainsi, dans la dissolution de protosulfate de fer, on voit un liquide noirâtre se former au contact de la lame: la dissolution de monosulfure de potassium se colore en brun; dans l'hyposulfite de soude, il y a du soufre qui se précipite. Nous savons que dans la potasse il y a de l'exygène qui se développe sur la lame métallique, et nous décrirons plus bas les expériences qui prouvent la production de l'acide sulfurique dans la dissolution d'acide sulfureux ou dans celle de sulfite de potasse pendant le passage du courant.

Il y a donc très-évidemment une action chimique d'oxydation qui s'opère dans la cavité où plonge la lame positive, et, au contraire, une action de désoxydation qui a lieu dans l'autre cavité au moment où l'on ferme le circuit des piles ainsi formées.

Puisque les dissolutions d'acide sulfureux, des sulfites, des hyposulfites, des sulfures alcalins, de protosulfate de fer éprouvent, par l'action de l'oxygène atmosphérique, des changements du même genre que ceux que nous avons dit avoir lieu lorsque ces liquides fonctionnent dans les piles décrites, il était important de rechercher si l'action de l'oxygène de l'air intervient dans la production de l'électricité. L'expérience n'était pas difficile à tenter, et j'ai pour cela opéré avec le plus grand nombre des couples déjà décrits, soit en tenant ces couples sous une cloche, soit en versant une couche d'huile sur les liquides. Dans le premier cas, le couple était placé sur un bain de mercure sur lequel la cloche était posée, en laissant passer par une tubulure les deux fils réunis au galvanomètre. On pouvait opérer en laissant l'air de la cloche en communication avec l'air atmosphérique, ou en empêchant cette communication, après avoir détruit la plus grande quantité de l'oxygène par la combustion du phosphore. Quelle que fût la manière employée pour exclure la présence de l'oxygène atmosphérique, l'intensité du courant restait la même.

On peut également démontrer par l'expérience que l'acide nitrique et les autres dissolutions qui jouent le même rôle dans ces piles, n'agissent pas dans la production du courant électrique en se combinant avec le corps qui est au contact de la lame positive. J'ai déjà dit que les effets électromagnétiques et électrochimiques des piles décrites, restent les mêmes lorsqu'une couche d'une dissolution d'acide sulfurique est interposée entre la cavité de l'acide nitrique et celle de la potasse, de l'acide sulfureux, du sulfure de potassium. Il faut ajouter maintenant que si on laisse l'acide nitrique au contact de la potasse ou des autres combinaisons qui agissent de la même manière, tandis qu'on fait plonger la lame négative dans la dissolution d'acide sulfurique, le courant devient très-faible, et dans quelques-uns des couples décrits, il n'est plus doué d'une action

électrochimique quelconque. Parmi toutes les combinaisons d'un acide et de potasse qu'on peut disposer en piles, il n'y a que celle dans laquelle entre l'acide nitrique qui donne un courant capable des effets électrochimiques. Les acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, etc., quoique capables de se combiner à la potasse avec une grande affinité, produisent un courant qui n'est sensible qu'à un galvanomètre délicat. Dans un grand nombre d'expériences, sur lesquelles je reviendrai encore, j'ai recueilli et mesuré le gaz oxygène qui se développe sur la lame plongée dans la potasse, et dans le même temps j'ai déterminé par des essais alcalimétriques, suivant la méthode de Gay-Lussac, quelle était la quantité de potasse qui avait disparu dans le même temps, en se combinant à l'acide nitrique. Je n'ai jamais pu trouver aucun rapport constant et déterminé entre l'oxygène développé par le courant et la quantité de potasse qui s'était unie à l'acide. Enfin, j'ai préparé quatre cylindres poreux que j'ai remplis avec le même volume d'une dissolution concentrée de potasse; deux de ces cylindres plongeaient dans l'acide nitrique, et il y avait dans l'un l'arc de platine entre la potasse et l'acide : le troisième cylindre, avec son arc métallique, plongeait dans une dissolution concentrée d'acide sulfurique, et le quatrième, également avec son arc, était mis dans l'acide chlorhydrique. Après plusieurs heures, i'ai déterminé la quantité de potasse caustique contenue dans un volume donné de chacune des dissolutions alcalines mises en expérience. J'ai trouvé que la quantité de potasse, qui s'était combinée avec l'acide nitrique, était exactement la même dans les deux cylindres, c'est-à-dire que le passage du courant était indépendant de la combinaison de la potasse avec l'acide nitrique. La plus grande quantité de potasse, ainsi disparue, était celle du cylindre au contact de l'acide sulfurique, et la moindre, celle au contact de l'acide chlorhydrique, ce qui est encore une

preuve que la production de l'électricité et la formation du sel sont des phénomènes indépendants entre eux, puisque de tous les courants ainsi produits, le plus faible est celui qui se développe entre la potasse et l'acide sulfurique. Il est donc exact de conclure que l'acide nitrique et les autres corps qui le remplacent agissent dans nos piles comme dans celles de Grove et de Bunsen, c'est-à-dire par l'affinité pour l'hydrogène de l'eau décomposée dans la pile, et in-dépendamment de la combinaison qu'ils peuvent former avec les liquides électropositifs.

Pour compléter la théorie des piles formées avec un seul métal et deux liquides différents, et pour montrer son accord avec celle qui est aujourd'hui généralement admise pour la pile voltaïque, je n'ai plus qu'à rapporter les expériences tentées en recueillant et mesurant les produits électrochimiques dans l'intérieur des couples et dans le voltamètre. Cette recherche n'était pas si facile pour les piles que j'ai étudiées, qu'elle l'est pour la pile voltaïque, et tous les différents couples décrits ne se prétaient pas également à ce genre de recherches. J'ai donc dû me borner aux couples suivants : potasse et acide nitrique; dissolution de monosulfure de potassium et d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre; dissolution d'acide sulfureux et de nitrate d'argent.

Dans un grand nombre de cas, j'ai recueilli l'oxygène qui se développait dans la potasse sur la lame de platine d'un des couples d'une pile de 12 éléments de potasse et d'acide nitrique; dans le même temps, j'ai recueilli l'oxygène qui était développé sur le pôle positif, dans le voltamètre rempli de la dissolution d'acide sulfurique. Pour recueillir l'oxygène dans la potasse, la lame de platine était fixée convenablement au foud d'un récipient, et couverte avec une cloche remplie de la même dissolution alcaline. Le gaz qui se développait sur cette lame était de l'oxygène pur; en esset, laissé en contact du phosphore pendant plu-

sieurs jours, il ne restait sur plusieurs centimètres de ce gaz qu'une boule très-petite, et qui ne pouvait être mesurée. Dans toutes ces expériences, j'ai constamment trouvé une quantité d'oxygène un peu moindre dans l'intérieur de la pile que celle qui se développait dans le voltamètre : la différence augmentait toutes les fois que l'action devenait plus lente ou qu'on employait une lame plus étendue au contact de la potasse. Dans une dissolution alcaline trèsconcentrée, le gaz oxygène se développe en bulles trèspetites, et il se forme bientôt une écume fort épaisse.

J'ai essayé de faire passer le courant d'une pile à 12 éléments de Grove dans trois voltamètres, de manière à obliger le courant à traverser dans le même temps la dissolution ordinaire d'acide sulfurique, et puis la même dissolution concentrée de potasse, avec la seule différence de l'étendue des électrodes. J'ai trouvé alors, comme dans le cas de la pile déjà décrite, que la quantité d'oxygène obtenue sur l'électrode positif dans la potasse était la même que celle trouvée dans la dissolution d'acide sulfurique pour les deux voltamètres, qui étaient formés avec les mêmes fils de platine, tandis que la quantité d'oxygène était moindre dans le voltamètre formé avec des lames de platine. J'avais espéré, en employant dans le voltamètre la dissolution de potasse, et au lieu d'une lame de platine dans le couple un fil plongé dans le même liquide, d'obtenir la même quantité de gaz oxygène dans l'intérieur de la pile et dans le voltamètre; mais je n'ai pu y réussir entièrement. L'expérience marche très-lentement dans cette disposition, à cause de la substitution d'un fil à la lame; j'ai trouvé, pour 10^{cc}, 25 d'oxygène obtenu dans le voltamètre rempli de la dissolution de potasse, 9 centimètres cubes du même gaz, développé sur le fil de platine qui fait partie d'un des couples de la pile.

J'ignore la cause de cette différence, que je n'ai pu faire disparaître entièrement. Y aurait-il une partie de l'oxygène combinée avec le platine, en présence de la potasse? y aurait-il du bioxyde de potassium formé, et qui ne serait pas entièrement décomposé? Faut-il attribuer à une de ces causes ou à toutes les deux, cette partie du pouvoir électromoteur de ce couple, qui est due certainement à la présence de la potasse, et que j'ai démontré être indépendante de l'affinité entre la potasse et l'acide nitrique? Ces questions sortaient en quelque sorte de mon sujet, et étaient plutôt du domaine de la chimie.

J'ai recueilli l'hydrogène qui se développait dans le voltamètre et sur la lame négative d'un couple qui faisait partie d'une pile de 12 éléments formés de monosulfure de potassium et de la dissolution d'acide sulfurique. La quantité de ce gaz a été la même dans l'intérieur de la pile et dans le voltamètre.

J'ai préparé une pile de 12 éléments formés d'une dissolution concentrée de monosulfure de potassium et de sulfate de cuivre. Le courant ainsi obtenu était transmis à l'aide de lames de platine semblables à celles de la pile, dans une dissolution de sulfate de cuivre. J'avais eu soin de placer les deux lames de platine sur lesquelles le cuivre se déposait, soit dans le voltamètre, soit dans un des couples, dans un récipient poreux, afin de conserver neutres autant que possible les liquides qui entourent ces lames. Je faisais passer le courant pour un certain temps, et puis je lavais, je séchais et je pesais les deux lames de platine sur lesquelles le cuivre s'était déposé; j'ai trouvé dans plusieurs expériences la même quantité de cuivre sur les deux lames. Les différences très-petites contenues dans les limites des erreurs qui se rencontrent dans ce genre d'expériences, ont été tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre. Je rapporterai comme preuve les nombres obtenus dans une de ces expériences prolongée pendant huit heures. Le poids du cuivre déposé sur la lame négative d'un des couples était ogr, 0520, et celui déposé sur l'électrode négatif du voltamètre était ogr, 9485.

Les expériences rapportées suffiraient à démontrer que

dans les piles formées avec un seul métal et deux liquides dissérents, les produits électrochimiques qui s'obtiennent dans l'intérieur de la pile sont les mêmes que ceux obtenus dans le voltamètre: ainsi, la loi découverte par Faraday, et ensuite généralisée par les recherches de Daniell et par les miennes, et aujourd'hui généralement admise pour la pile voltaïque, est également vraie pour les piles à deux liquides qui sont le sujet de ce Mémoire. Dans les deux cas, la quantité d'électricité qui se produit dans le sein de la pile par la décomposition d'une certaine quantité d'eau ou d'un autre électrolyte quelconque, est égale à celle qui est nécessaire pour décomposer dans le voltamètre la même quantité d'eau.

J'ai voulu enfin démontrer cette même loi pour les piles à deux liquides, en mesurant la quantité d'oxygène qui entre en combinaison avec le liquide électropositif pendant que le circuit est fermé. Cette recherche était encore plus difficile que la précédente, et en vain j'ai pu la résoudre en opérant sur le monosulfure de potassium. L'analyse d'un sulfure alcalin mêlé avec de petites quantités d'un acide quelconque de soufre, formé en partie par l'action de l'air et en partie par l'action de la pile, est un problème qui peut embarrasser les chimistes les plus habiles dans ces recherches. Je me suis donc contenté de voir, en opérant sur une dissolution pure de monosulfure de potassium, le liquide changer de couleur après que le circuit était fermé, et donner lieu à un dépôt de soufre par un excès d'acide ajouté, ce qui ne se produisait pas avant qu'il eût fonctionné dans la pile.

Dans un couple formé avec une dissolution d'hyposulsite de soude et l'acide nitrique, j'ai cherché à déterminer s'il y avait de l'acide sulfurique produit après que le circuit avait été fermé pour un certain temps. A côté de ce couple j'avais placé un cylindre rempli de la même dissolution d'hyposulsite, et plongé dans l'acide nitrique, mais sans l'arc de platine. Je pouvais ainsi déterminer la quantité d'acide sulfurique qui aurait pu se produire par le contact de l'air et par l'action de l'acide nitrique, afin de déduire la quantité d'acide sulfurique produit par l'action de la pile. Pour cela j'employais une dissolution titrée de chlorure de barium, et je neutralisais des volumes égaux des deux dissolutions d'hyposulfite. Dans une expérience, j'ai trouvé qu'il fallait 22 divisions de la burette remplie de la dissolution de barium pour neutraliser l'acide sulfurique qui existait dans la dissolution de l'hyposulfite qui n'avait pas été dans la pile, tandis qu'il en fallait de 128 à 130 pour neutraliser l'acide sulfurique contenu dans le liquide de la pile. Quoique cette dissérence sût assez grande, je n'ai pu poursuivre la recherche en question, n'ayant pas à ma disposition la quantité d'hyposulfite qu'il fallait pour former un nombre de couples capable de donner dans le voltamètre une quantité suffisante de mélange gazeux.

C'est avec une dissolution saturée d'acide sulfureux que cette recherche m'a très-bien réussi. Le couple était formé avec la dissolution d'acide sulfureux et une dissolution de nitrate d'argent, formée de 1 partie de sel et de 10 d'eau en poids. Aussitôt que l'arc de platine était mis entre les deux liquides, on voyait des cristaux d'argent, et à la longue, une croûte cristalline de ce métal, se former sur la lame négative. Certainement, dans le même temps, de l'acide sulfurique s'était produit dans la dissolution d'acide sulfureux. Il fallait pourtant connaître d'avance la quantité d'acide sulfurique qui aurait pu se produire dans la dissolution d'acide sulfureux indépendamment de l'action de la pile. Pour savoir cela, j'ai commencé par faire plonger dans la même dissolution de nitrate d'argent deux cylindres poreux qui contenaient la même quantité de la dissolution de l'acide sulfureux, et à mettre l'arc de platine dans un seul de ces cylindres. Après un certain temps, je pesais la quantité d'argent que le courant avait déposée sur

la lame négative, et je déterminais la quantité d'acide sulfurique qui existait dans la totalité de chacune des deux dissolutions d'acide sulfureux. Voici la méthode que j'ai suivie d'abord dans cette détermination d'acide sulfurique. Lorsque l'expérience du couple est finie, et que l'arc de platine est enlevé, je fais bouillir rapidement une des dissolutions d'acide sulfureux, tandis que l'autre est versée dans un flacon bien bouché. Je détermine d'abord avec la dissolution titrée de barium la quantité d'acide sulfurique qui existe dans le liquide bouilli. Après, j'opère exactement de la même manière sur la seconde dissolution. Par des essais préliminaires, je m'étais assuré d'avance que je ne pouvais ainsi commettre une erreur plus grande de 110 de la quantité totale d'acide sulfurique contenue dans les 140 centimètres cubes de la dissolution d'acide sulfureux employés dans ces expériences. J'ai trouvé qu'il s'était produit de l'acide sulfurique dans les deux dissolutions, mais en quantité beancoup plus grande dans la dissolution qui avait fonctionné dans la pile. Il restait donc à comparer à la quantité d'argent que le courant électrique avait rendue libre sur l'élément négatif du couple, la différence entre les deux quantités d'acide sulfurique produites dans les deux dissolutions d'acide sulfureux, puisqu'elle devait exprimer la quantité d'oxygène entrée en combinaison par l'action de la pile. Dans une première expérience, j'ai obtenu 1gr, 3775 d'argent, et il fallait 366 divisions de la burette pour neutraliser l'acide sulfurique qui s'était produit dans le liquide de la pile, et 237 pour l'autre liquide. La différence de 129 divisions me représentait 081,5443 au lieu de 081,5100, nombre équivalent à la quantité d'argent. J'ai cru que la différence ainsi trouvée était due à l'ordre dans lequel j'avais opéré pour déterminer l'acide sulfurique dans les deux liquides, puisque de l'acide sulfurique devait continuer à se former dans celui des deux liquides qui était mis de côté. Esfectivement, dans une seconde expérience, j'ai interverti cet ordre, en commençant par déterminer l'acide sulfurique dans le liquide qui avait fonctionné dans la pile. Dans cette expérience, que j'ai prolongée moins que l'autre, j'ai trouvé qu'il fallait 85 divisions pour neutraliser le liquide de la pile et 70 pour l'autre. La différence de 15 divisions me représentait ogr, 0633 d'acide sulfurique au lieu de os:,0824, équivalents à os, 2225 d'argent, séparés sur la lame négative. Il fallait donc modifier l'expérience pour parvenir à un résultat satisfaisant, c'est-à-dire rendre le plus petite possible la quantité d'acide sulfurique qui se produisait, indépendamment de l'action de la pile, opérer rapidement, et analyser dans le même temps les deux dissolutions d'acide sulfureux qui étaient comparées. Pour cela, j'ai saturé d'acide sulfureux de l'eau qui avait été entièrement privée d'air par une longue ébullition, et j'ai employé une dissolution parfaitement neutre de nitrate d'argent. L'appareil, composé des deux cylindres de porcclaine, remplis de la dissolution d'acide sulfureux, plongés dans la dissolution de nitrate d'argent, et de l'arc de platine entre un des cylindres et le nitrate, était posé sur une assiette remplie d'eau et couverte d'une cloche. Après deux heures, l'expérience a été interrompue, et les deux dissolutions d'acide sulfureux ont été bouillies rapidement, et dans le même temps, dans des petits ballons qui étaient fermés avec des bouchons de liége, de manière à ne laisser à l'acide sulfureux et à la vapeur d'eau d'autre issue que le trou d'un tube de verre presque capillaire. Voici les résultats obtenus : 471 milligrammes d'argent déposés sur la lame négative; 52 divisions de la burette, pour neutraliser l'acide sulfurique du liquide qui a fonctionné dans la pile, et 10 divisions pour l'autre liquide. Or, 42 divisions représentent ogr, 1772 d'acide sulfurique au lieu de ogr, 1744, équivalents à la quantité d'argent obtenu.

La différence entre ces deux nombre est si petite, surtout dans ce genre d'expériences, qu'on peut regarder comme exacte et démontrée la conclusion suivante: La quantité d'oxygène qui se combine à l'acide sulfureux, ou celle de l'eau décomposée dans la pile, est équivalente à la quantité de nitrate d'argent décomposé par le courant. Il est certain qu'avec plusieurs couples, formés de la dissolution d'acide sulfureux et de celle de nitrate d'argent, on aurait obtenu une quantité d'eau décomposée dans le voltamètre équivalente à celle de l'oxygène combiné avec l'acide sulfureux dans l'intérieur de chaque couple. Je résume donc les recherches que j'ai décrites, dans les conclusions suivantes:

- 1°. On peut former, avec certains liquides et avec un seul métal inattaquable, des piles dont les effets électromagnétiques et électrochimiques sont presque aussi puissants que ceux des piles voltaïques les plus fortes que l'on possède aujourd'hui;
- 2°. Dans ces piles à un seul métal et à deux liquides, il y a toujours, au contact des deux extrémités de l'arc métallique, des actions chimiques contraires et aptes à s'emparer des deux éléments de l'électrolyte ou du liquide conducteur interposé;
- 3°. Ces actions chimiques décomposent effectivement le liquide interposé au moment où le circuit est fermé, et la direction du courant est toujours donnée par le sens dans lequel ses éléments sont transportés;
- 4°. Dans ces piles à deux liquides et à un seul métal, la quantité d'oxygène qui entre en combinaison avec le liquide qui fonctionne comme l'élément positif du couple, est équivalente à la quantité de l'électrolyte décomposé dans le voltamètre, en dehors de la pile;
- 5°. La même loi règle donc le développement de l'électricité dans la pile voltaïque, dans la pile formée de deux liquides différents et d'un seul métal, et dans la pile à gaz. Dans tous les cas, la condition du développement de l'électricité par l'action chimique, c'est la présence, dans la

pile, d'un liquide conducteur qui est décomposé, et dont les éléments sont transportés aux extrémités opposées du couple ou de l'arc métallique. Dans le couple voltarque, l'affinité entre le zinc et l'oxygène de l'eau détermine la direction du courant, et au moment où le circuit est fermé, le courant électrique achève la décomposition de l'électrolyte par le transport de l'hydrogène sur la lame négative. Dans les couples de Daniell, de Grove et de Bunsen, l'action électromotrice est augmentée par le concours des forces chimiques placées aux extrémités de l'arc métallique et agissantes pour décomposer l'électrolyte interposé. Dans les piles à deux liquides que j'ai étudiées, les affinités chimiques qui décomposent l'électrolyte n'existent pas dans les extrémités de l'arc métallique, mais dans les liquides qui sont au contact de ces extrémités. Les mêmes phénomènes ont lieu dans le cas du développement d'électricité que j'ai découvert il y a longtemps, et qui est le fondement de la pile à gaz, si bien étudiée par M. Grove : l'hydrogène et l'oxygène, dont l'action chimique est exaltée par la présence du platine, tendent, dans cette pile, à s'emparer des deux éléments de l'eau, dont la décomposition est achevée par les forces électriques, au moment où le circuit est fermé. C'est donc partout le même principe qui est en jeu lorsque le développement de l'électricité s'est produit au milieu des actions chimiques, suivant les lois déjà trouvées pour la pile voltaïque et pour la pile à gaz, et que je viens de vérifier pour les piles à deux liquides et à un seul métal : les forces électriques, développées dans des conditions déterminées d'action chimique, représentent dans tous leurs effets ces mêmes actions, et ont en outre la propriété singulière de les transmettre à distance, dans des directions déterminées et à travers des conducteurs de toute espèce.

RECHERCHES

SUR LES EAUX EMPLOYÉES DANS LES IRRIGATIONS;

PAR MM. EUG. CHEVANDIER ET SALVÉTAT.

Résumé lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 23 février 1852.

PREMIER MÉMOIRE.

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie, en 1844 (1), j'ai essayé de mettre en évidence le parti considérable qu'on pourrait tirer des irrigations pour favoriser l'accroissement des forêts. J'ai démontré qu'une semence de sapin peut produire, au bout de cent années, un arbre dont la valeur atteindra 85 francs ou ne dépassera pas le chiffre modique de 7 francs, suivant les quantités d'eau qui abreuvent le sol sur lequel cette semence se développe.

Depuis cette époque, mon attention n'a pas cessé d'être dirigée vers cet objet, et je n'ai pas tardé à reconnaître qu'à masse d'eau égale les irrigations ne produisaient pas toujours le même effet. Mais la lenteur de l'accroissement des forêts et plusieurs autres difficultés inhérentes à la question, ne m'ont pas permis d'établir une relation entre la quantité ou la qualité des eaux employées et les quantités de bois dont la production pouvait être attribuée à leur influence. Il est en effet bien rare que le forestier recueille lui-même la récolte qu'il a préparée, et lorsqu'il met un problème en équation, il ne lui est pas souvent donné d'en dégager lui-même l'inconnue.

Frappé toutesois de l'importance d'une étude de ce genre, je me suis décidé à l'entreprendre sur une récolte annuelle,

⁽¹⁾ Recherches sur l'influence de l'eau sur la végétation des forêts.

de manière à pouvoir établir avec certitude, dans le cours d'une même saison, les poids et la nature des matières employées, le poids et la nature des matières produites.

Or il n'est pas rare de voir dans les pays de montagnes, où les sources sont si fréquentes, des eaux qui sortent de terre à des distances très-rapprochées et dans des conditions à peu près identiques de température et de sol, agir d'une manière tellement opposée sur la végétation des prairies, que les irrigateurs, qui les utilisent, les distinguent les unes des autres par les épithètes de bonnes ou de mauvaises. Bien mieux, d'après leur expérience, la qualité des bonnes caux s'affaiblirait graduellement par des irrigations successives. Ils disent alors qu'elles sont dégraissées. Il semble donc que la qualité fécondante, indépendante de l'eau, réside dans quelques éléments dissous par elle.

J'ai eu bien souvent l'occasion de constater des faits de ce genre dans les vallées des Vosges, où l'art des irrigations est porté à un si haut degré de perfection, que les moindres filets d'eau y sont utilisés pour les prairies.

Ne trouvant pas d'explication satisfaisante à ce phénomène dans l'état actuel de la science, j'ai entrepris, dans l'espoir d'éclairer cette question, l'étude complète de queques-unes de ces eaux, celle des récoltes qu'elles abreuvent, et celle des sols sur lesquels croissent ces récoltes.

La conclusion à laquelle mes études m'ont conduit, est très-simple; elle l'est même trop pour l'imagination des agriculteurs, qui aiment assez le merveilleux. Si simple qu'elle soit pourtant, je crois pouvoir affirmer qu'elle est toute nouvelle et qu'elle n'a été, jusqu'à présent, ni indiquée ni même entrevue.

La collaboration de M. Salvétat, bien connu de l'Académie, me donne l'espérance que cette conclusion obtiendra, des chimistes comme des agriculteurs, une confiance entière.

Nous avons choisi, comme base de ce travail, sept sources très-voisines les unes des autres, placées dans une vallée des Vosges, dans des conditions analogues d'exposition, de situation, de hauteur au-dessus du niveau de la mer, de température et de pureté apparente; le sol qu'elles arrosent présente, de même, la plus grande analogie, et les très-légères différences que l'analyse y accuse, sont dues évidemment à l'action prolongée des eaux mêmes dont nous voulions étudier l'influence.

Nous nous bornerons dans cet extrait à présenter, d'une manière sommaire, les résultats relatifs à deux de ces sources, de manière à mieux en préciser la discussion.

La fertilité des prairies arrosées est-elle proportionnelle aux quantités d'eau mises en œuvre, ce qui indiquerait qu'elle est due surtout à l'action propre de l'eau? Est-elle, au contraire, jusqu'à un certain point, indépendante de ces quantités, et liée à la présence de matières dissoutes, que l'eau, agissant comme véhicule, apporte aux racines des plantes? En un mot, à côté de l'esset de l'eau prise en elle-même, n'y a-t-il pas des substances fertilisantes ou nuisibles qui, dissoutes dans ce liquide, viennent aider ou contrarier l'action de l'eau proprement dite?

Tel est le problème que nous avions à résoudre.

Nous avons donc dû tenir compte des quantités d'eau employées à l'irrigation, de la nature et de la quantité des matières qu'elles tenaient en dissolution, de la quantité des matières récoltées et de la composition de ces dernières.

La première année, en 1847, nous avons réglé l'irrigation, d'après les habitudes locales, sans nous astreindre à employer les mêmes quantités d'eau pour chacun des prés mis en expérience. Le pré arrosé par la mauvaise source a reçu

255744 mètres cubes par hectare, du 28 avril au 31 mai;

Et le pré arrosé par la bonne source,

164 281 mètres cubes seulement, savoir: du 27 avril au 31 mai, 99 029 mètres cubes, et du 14 juillet au 6 août, postérieurement à la coupe des foins, 65 252 mètres cubes.

Les poids des récoltes, pris avant la mise en magasin, ont été de :

2 312 kilogrammes pour la mauvaise source, 7 896 kilogrammes pour la bonne.

Savoir:

Foins, mauvaise source, 1533 kil. Bonne source, 5230 kil. Regains, mauvaise source, 779 kil. Bonne source, 2666 kil.

Soit qu'on considère les foins seuls, soit qu'on considère l'ensemble des deux coupes, foins et regains, la récolte de la prairie arrosée par la mauvaise source est restée, en 1847, un peu au-dessous du tiers de la récolte de la prairie arrosée par la bonne source. On trouve, en effet, en comparant les chiffres ci-dessus, que ces récoltes sont entre elles dans le rapport de 29 à 100.

Les quantités d'eau employées sont, au contraire, dans le rapport de 256 à 164 pour les deux coupes réunies, et dans le rapport de 256 à 99 pour les foins seulement.

Ces différences démontrent, de la manière la plus évidente, que les variations dans la production n'ont point été dues aux quantités d'eau employées, puisque le pré qui en a reçu le moins a produit trois fois plus que l'autre.

Ces premiers résultats nous ont conduits à nous placer l'année suivante, en 1848, dans des conditions identiques relativement aux quantités d'eau. Nous en avons réglé l'arrivée de manière à ce qu'elle fût sensiblement la même pour les deux prairies, et nous avons supprimé les irrigations postérieures à la coupe des foins, que le manque d'eau, en été, ne permettait point pour l'une de nos sources.

L'irrigation a duré du 13 avril au 31 mai.

La prairie arrosée par

La mauvaise source a reçu par hectare 126 273 mètres cubes; Celle arrosée par la bonne source... 130 311 mètres cubes.

Les poids des récoltes, pris avant la mise en magasin, ont été de :

2749 kilogrammes par hectare pour la mauvaise source, 10469 kilogrammes pour la bonne.

Savoir:

Foins, mauvaise source, 1786 kil. Bonne source, 7369 kil. Regains, mauvaise source, 963 kil. Bonne source, 3100 kil.

Ainsi, pour des quantités d'eau égales et données aux mêmes époques, la récolte de la prairie arrosée par la mauvaise source a été, en 1848, environ le quart de celle de la prairie arrosée par la bonne source.

Celle des regains, la proportion de. . . 31 à 100

Et la somme des deux récoltes, celle de. . 26 à 100

Les récoltes ont toujours été coupées à la faux, le même jour et par le même homme, afin de rester, autant que

possible, dans des conditions comparables.

Bien que les quantités d'eau employées pour l'irrigation aient été, dans l'année 1848, moindres que dans l'année 1847, elles sont restées dans les limites des irrigations les plus copieuses qui se pratiquent dans la localité; elles ont été, en outre, de beaucoup supérieures aux quantités moyennes indiquées dans le *Traité d'Économie rurale* de M. Boussingault (1). En effet, nous avons donné, par mètre carré de prairie, 13 mètres cubes d'eau environ, tandis que,

⁽¹⁾ Deuxième édition, tome 11, pages 247 et 248.

Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, v. XXXIV. (Mars 1852.)

d'après M. Boussingault, on se contente de 5 mètres cubes en Allemagne, et de 9 mètres cubes dans les Vosges.

Dans chacune de nos prairies, les eaux ont donc produit tout ce qu'elles pouvaient produire par l'effet de l'eau; car, d'une part, nous sommes restés au-dessus des quantités nécessaires, et, d'un autre côté, la pratique journalière de la localité nous garantit que nous n'avons pas dépassé la proportion utile.

L'influence exercée par de pareilles masses d'eau, versées régulièrement sur le sol au moment du développement des jeunes plantes, s'apprécie aisément quand on considère que les eaux de pluie, si bienfaisantes cependant, au lieu de 13 mètres cubes que nous avons employés en sept semaines, ne représentent en moyenne, dans la France septentrionale, que deux tiers de mètre cube par mètre carré pour l'année tout entière. En effet, d'après M. de Gasparin (1), la quantité moyenne de pluie qui tombe par année dans cette région correspond à 656 millimètres.

En comparant les produits que nous avons obtenus avec ceux qui sont indiqués dans le *Précis d'Agriculture* de MM. Payen et Richard (2), nous trouvons que l'une de nos prairies correspond, pour la production, aux prairies médiocres, et que l'autre dépasse les prairies les meilleures.

En esset, MM. Payen et Richard portent le produit des deux coupes, dans les prés de qualité médiocre, de 2400 à 3000 kilogrammes par hectare, et nous avons obtenu, pour ces deux coupes, dans le pré arrosé par la mauvaise source, de 2300 à 2750 kilogrammes.

MM. Payen et Richard portent ce même produit à 7000 et même 7 200 kilogrammes pour des prés de première qualité, et nous avons obtenu, dans le pré arrosé par la

⁽¹⁾ Cours d'Agriculture, tome II, page 249.

⁽²⁾ Tome I, page 300.

bonne source, de 7 900 à 10 500 kilogrammes de foins et de regains.

Ce résultat est encore confirmé par la comparaison de nos chiffres avec ceux qui sont donnés par M. Boussingault dans son *Traité d'Économie rurale* (1). En effet, il estime, dans l'est de la France, le rendement moyen des prairies irriguées bien entretenues à 5 000 kilogrammes de foin et de regain, et les prairies dépendant de son domaine de Bechelbronn ont rendu en moyenne, depuis quelques années, 4345 kilogrammes de foin et de regain.

On voit que, avec des quantités égales d'eau et dans des conditions, du reste, tout à fait comparables, nous avons obtenu, pour l'une de nos sources, les résultats les meilleurs auxquels on puisse arriver, et pour l'autre, au contraire, des résultats médiocres tout au moins. C'était donc bien dans la qualité de leurs eaux que nous devions chercher les causes qui font varier les récoltes dans les rapports de 1 à 3 et même de 1 à 4. C'est cette qualité variable qui fait que des travaux d'irrigation coûteux, au lieu d'assurer la prospérité d'une exploitation, peuvent amener sa ruine, si l'on ne donne pas une attention suffisante au choix des eaux.

Jusqu'ici nous avons comparé les récoltes dans leur état naturel; l'objet que nous avions en vue nous a forcés à préciser davantage les produits de nos récoltes, et à déterminer, pour chacune, les quantités de matière sèche, et dans celle-ci, les proportions relatives de matière organique et de matière minérale.

En admettant, comme matière parfaitement sèche, celle qui, réduite en fragments aussi menus que possible, n'accuse plus de perte à la balance après plusieurs dessiccations successives à + 140 degrés dans le vide sec, nous avons trouvé que nos foins contenaient, au moment de la récolte,

⁽¹⁾ Deuxième édition, tome II, pages 251 et 252.

des quantités d'humidité variant de 21 à 27 pour 100, et que, après environ un an de magasin, ces quantités d'humidité étaient réduites à 12 ; ou 14 pour 100.

Nous avons trouvé de même que nos regains contenaient, au moment de la récolte, des quantités d'humidité variant de 24 à 34 pour 100, et que, après un an environ de magasin, ces quantités se réduisaient à 14 ou 15 pour 100.

En évaluant les produits comparatifs des récoltes en foins et regains, par les poids trouvés au moment de la mise en magasin, on s'expose donc à commettre des erreurs assez importantes, les quantités d'eau pouvant être très-inégales; par la dessiccation spontanée qui suit la mise en magasin, les foins et les regains sont amenés, au contraire, à un état d'humidité assez constant: de telle sorte qu'il nous aurait suffi de soustraire 14 pour 100 du poids de nos récoltes en magasin, pour avoir, à très-peu près, le poids de nos récoltes supposées à l'état sec.

Cette dessiccation spontanée au grenier se fait presque en entier, nous nous en sommes assurés directement, pendant l'espèce de fermentation qui suit la mise en magasin de ce genre de récoltes; comme elle est accompagnée d'une production notable de chaleur, celle-ci détermine dans les tas des courants d'air très-actifs, qui suffisent pour expliquer l'effet produit.

En résumé, le pré arrosé par la mauvaise source a produit, en 1847, les 28 centièmes seulement du poids de la récolte sèche du pré arrosé par la bonne source, et, en 1848, les 25 centièmes seulement de ce même poids.

Les quantités de cendres, pour 100 de matières sèches, sont:

Foins, pour la mauvaise source, 6,03 Pour la bonne, 5,28 Regains, pour la mauvaise source, 9,09 Pour la bonne, 9,58

Ces quantités sont un peu plus faibles que celles qui ont

Mais on voit, qu'en tous cas, les regains présentent plus de cendres que les foins. Nous avons trouvé aussi plus de silice dans les cendres des regains que dans celles des foins.

Par hectare, la récolte a enlevé au sol, en matières minérales, en 1848:

Les quantités de matière organique correspondante ont été :

Pour la mauvaise source... 1875 kilogrammes, Pour la bonne source.... 7499 kilogrammes,

représentant :

| | Mauvaise source. | Bonne source. | | |
|-----------|--------------------|---------------|--|--|
| Carbone | . 919 ^k | 3672k | | |
| Hydrogène | . 109 | 410 | | |
| Oxygène | . 815 | 3287 | | |
| Azote | . 32 | 1:30 | | |

Quant à la composition élémentaire de cette matière organique, nous l'avons déterminée avec soin; mais les divers foins et regains que nous avons examinés ne nous ont présenté que de faibles variations, l'azote excepté (2);

| (| ı) | Traité | des | Essais, | tome 1 | , page | 259. |
|---|----|--------|-----|---------|--------|--------|------|
| | | | | | | | |

| (2) | CARBONE. | | HYDRÓGÈNE. | | OXYGÈNE. | | AZOTE. | |
|---------------------|----------|--------|------------|--------|----------|--------|--------|---------|
| (2) | Foin. | Regain | Foin. | Regain | Foin. | Regain | Foin. | Regain. |
| Mauvaise source, | | | | | | | | |
| no Bonne source, | 49, 16 | 48,55 | 5,94 | 5,62 | 43,05 | 44,41 | 1,85 | 1,42 |
| no i | 48,55 | 50,01 | 5,52 | 5,33 | 44,28 | 42,71 | 1,65 | 1,95 |

avec quelques coefficients, nous aurions pu rendre ce travail inutile. On retrouve des résultats du même genre dans les analyses de différents produits végétaux, publiées par M. Boussingault. On pourrait donc presque toujours, au moyen de coefficients une fois déterminés, traduire d'une manière suffisamment exacte, en carbone, hydrogène, oxygène et même souvent en azote, le poids d'une récolte de foin.

L'un de nous, dans un travail sur la composition des bois, présenté en 1845 à l'Académie des Sciences, avait trouvé de même des chiffres très-concordants pour les divers échantillons d'un même bois et très-peu différents pour les diverses espèces de bois, ce qui permet encore de traduire en carbone, hydrogène, oxygène et même en azote le poids de la récolte d'une forêt, à l'aide des coefficients établis alors. L'analyse des graines des diverses légumineuses conduit au même résultat.

Du reste, ces coefficients, qu'ils soient relatifs aux produits des bois, des champs ou des prés, varient bien peu pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Ils sont compris, à bien peu près, entre ceux qui représentent la composition de la cellulose et celle du ligneux, compositions dont ils se rapprochent d'autant plus que les végétaux analysés contiennent davantage de l'une ou de l'autre de ces deux substances.

Dans des recherches d'agriculture comparée, les travaux déjà accomplis donnent donc des coefficients applicables à la plupart des cas, et qu'il suffirait au besoin de contrôler par quelques analyses de vérification. Les agronomes qui sans être étrangers à la science, n'ont cependant pas l'habitude des travaux de laboratoire, pourraient donc se livrer à des recherches très-intéressantes, en se servant de ces coefficients sans recourir par eux-mêmes à l'analyse élémentaire. Celle-ci a déjà fourni la plupart des résultats auxquels elle pouvait conduire, et le moment semble venu où

la chimie appliquée à l'agriculture, ayant donné à l'agronome les coefficients qui lui manquaient, recherchera surtout les principes immédiats dont l'existence explique des rapports et des propriétés que l'analyse élémentaire est impuissante à reconnaître.

Nous avons démontré précédemment que c'était dans la quantité ou dans la nature des substances dissoutes par les eaux d'irrigation, que nous devions chercher les causes des différences si considérables que nous ont présentées les proportions des récoltes. Nous avons donc analysé successivement les gaz (1) et les matières minérales ou organiques dissoutes ou tenues en suspension par ces eaux.

Dans les deux sources que nous avons choisies comme types de la mauvaise et de la bonne qualité des eaux, la quantité et la nature des gaz dissous sont à peu de chose près semblables; les matières minérales offrent aussi assez de similitude pour qu'on puisse supposer que ces sources proviennent d'une même nappe d'eau souterraine, et qu'en traversant le sol pour arriver à la surface de la terre, elles se, modifient, soit en cédant aux couches qu'elles traversent quelques-uns de leurs éléments, soit en se chargeant de quantités variables de matières organiques. Ces dernières sont d'une couleur brun foncé, et nous avons cru y reconnaître la présence de l'acide humique, de l'humine et de l'acide crénique de Berzelius. Nous n'y avons pas trouvé de sels ammoniacaux.

Les gaz, dissous dans ces eaux, sont de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène sulfuré.

Leur volume total par hectare s'est élevé:

En 1847: Mauvaise source, à 7532^{mc} Bonne source, à 4804^{me} En 1848: Mauvaise source, à 3719^{mc} Bonne source, à 3810^{mc}

On voit que le volume total des gaz dissous paraît sans influence sur les différences présentées par la quantité des

⁽L) Les analyses des gaz ont été faites par M. Lewy.

produits, puisque le rapport des récoltes ayant été de 28 à 100 en 1847, lorsque celui des gaz était de 5 à 3, il est resté de 25 à 100 en 1848, quand celui des gaz est devenu de 1 à 1.

Il en est de même quand on examine isolément chacun de ces gaz.

Ainsi:

La quantité totale d'acide carbonique fournie par hectare a été en 1847,

Pour la mauvaise source, de 793^{mc}; et pour la bonne, de 641^{mc}.

Au contraire, en 1848, ces chiffres ont été:

Pour la mauvaise source, 391^{mc} ; et pour la bonne, 508^{mc} .

En 1847, la quantité d'oxygène a été:

Pour la mauvaise source, 2404mc; et pour la bonne, 1544mc.

La quantité d'azote :

Pour la mauvaise source, 4143mc; et pour la bonne, 2530mc.

Au contraire, en 1848, les quantités d'oxygène et d'azote ont été sensiblement égales pour les deux sources.

1

Ì

Quoique la dose d'hydrogène sulfuré fût très-faible, cependant, en nous rappelant la singulière efficacité des irrigations produites par les sources sulfureuses des Pyrénées ou d'Aix en Savoie, et surtout les curieux résultats que MM. Naville avaient obtenus sur les bords de la Moselle, nous pensions y trouver la cause de la fertilité de la bonne source; mais les chiffres nous ont prouvé qu'il n'en était rien, pas plus que pour les autres gaz, puisqu'elles ont fourni, en 1847:

La mauvaise source. 192 mèt. cub. d'hydrogène sulfuré, La bonne source... 89 mètres cubes seulement.

En 1848, ces quantités se sont beaucoup rapprochées; elles ont été:

Pour la mauvaise source, de 95me; et pour la bonne, de 70me.

Ce n'est donc ni dans la nature ni dans la quantité des à dissous qu'il faut chercher la cause des différences prétées par les récoltes.

Les matières minérales qu'on rencontre dans ces eaux at de la silice, du chlore, de l'iode; des acides sulfurique, osphorique, carbonique et arsénieux; de la potasse, de soude, de la chaux, de la magnésie, de l'alumine, des ydes de fer et de manganèse.

Ces substances se présentent à divers états: tantôt elles nt solubles dans l'eau, tantôt seulement solubles dans cide chlorhydrique, tantôt enfin insolubles dans ces deux ents; sous cette dernière forme, nous croyons pouvoir les nsidérer comme sans action sur la végétation. Enfin, relques-unes sont en quantités inappréciables à la balance, n'en trouve que des traces; ce sont l'iode, les acides osphorique et arsénieux, l'oxyde de manganèse (1).

La proportion des matières minérales, dissoutes ou en pension dans les eaux, a été déterminée par des évapoions lentes, faites sur des quantités considérables de uide. On prenait tous les jours 40 à 50 litres d'eau, et continuait l'évaporation jusqu'à ce qu'on eût réuni le duit d'un mètre cube environ.

La quantité de ces matières minérales, portée sur le pré les eaux d'irrigation, a été par hectare, en 1848, de

2070 kilogrammes pour la mauvaise source,

de

1622 kilogrammes seulement pour la bonne.

Mais pour prouver que cette quantité plus forte de mares salines ou terreuses a été sans influence sur la récolte, us dirons qu'une troisième source, bonne aussi, ayant

¹⁾ Ce dernier n'existe en quantité appréciable que dans une seule des t sources que nous avons examinées. Il est donc sans influence sur les ultats généraux; il ne se trouve qu'à l'état de traces dans les deux arces prises ici comme types.

fourni 2178 kilogrammes de matière minérale par hectareà l'irrigation, c'est-à-dire une quantité plus forte que celle qui a été amenée par la mauvaise source, on ne peut pas accuser la matière minérale, dans ces proportions, d'être en rien la cause de la diminution observée.

Examinons maintenant l'effet probable de celles de ces substances que nous avons rencontrées en quantités perceptibles et sous la forme soluble dans l'eau ou dans les acides.

La silice présentait un intérêt particulier comme pouvant favoriser la végétation des graminées, dans la cendre desquelles elle entre pour une proportion considérable. Or la mauvaise source présente une quantité de silice plus forte que la bonne source.

En 1848, la première a fourni, par hectare, 171 kilogrammes, et la seconde 156 kilogrammes. Mais comme la bonne source n° 2, dont nous venons de parler, a présenté 253 kilogrammes de silice par hectare, nous sommes bien forcés de reconnaître que les proportions d'acide silicique soluble apportées par l'irrigation n'offrent, dans ces trois cas, aucune relation avec les quantités de matières récoltées.

La potasse et la soude sont considérées comme des substances fertilisantes. Cependant, à leur égard encore, la différence des quantités est à l'avantage de la mauvaise source, qui a apporté, en 1848, 312 kilogrammes de ces bases par hectare, tandis que la bonne source n'en a apporté que 233. Or, comme on ne peut attribuer à la potasse et à la soude, dans les proportions où on les rencontre dans ces eaux, qu'une action favorable à la végétation, il faut bien, encore ici, renoncer à y trouver l'explication du pouvoir fertilisant de la bonne source.

L'oxyde de fer, on le sait, a une action favorable sur la végétation quand il se trouve en proportions convenables; on sait aussi que les sels de fer en excès peuvent avoir, au e, une action nuisible. Nous ne pouvons lui attrigrande efficacité ni grand dommage, car, dans le ent, la quantité fournie par nos deux sources a été te et à très-peu près la même. En esset, cette quan-, par hectare, de:

| Maı | ıvaise source. | Bonne source. | | |
|------|-------------------|---------------|--|--|
| 847. | o ^k ,8 | ok,6 | | |
| 848. | $0^k,4$ | $o^k, 5$ | | |

nuvaise source a donc apporté, en 1847, plus d'oxyde ue la bonne source; le contraire a eu lieu en 1848: donc point encore à l'oxyde de fer que sont dues les ces dont nous cherchons la cause.

naux, suivant les proportions, peut agir diversecomme l'oxyde de fer; elle se présente dans nos presque entièrement à l'état de carbonate de chaux, rès les quantités que nous en avons reconnues, son e peut être que favorable.

848, la mauvaise source a donné, par hectare, pgrammes de chaux, et la bonne source 144 kilos seulement; mais, d'un autre côté, la bonne source lont nous avons déjà fait mention, ayant fourni pgrammes de chaux par hectare, on voit que ces is ne présentent aucune relation avec celle des, et nous sommes encore forcés de chercher ailleurs es de nos différences de production.

agnésie est, en général, regardée comme nuisible. le que la chaux, elle se présente dans nos sources entièrement à l'état de carbonate.

348, la mauvaise source a apporté, par hectare, ogrammes de cette substance, et la bonne source grammes.

si nous en trouvons dans la mauvaise source plus is la bonne, la bonne source nº 2 nous en offre daencore, car elle en a apporté 240 kilogrammes par hectare sur le pré qu'elle arrose. Ce n'est donc pas à cette cause que nos différences de production peuvent être attribuées.

Sans entrer dans le détail des chiffres, nous dirons que l'acide sulfurique, l'acide carbonique, le chlore, l'alumine nous conduisent forcément aux mêmes conclusions.

Nous ne pouvions donc plus chercher la solution du problème que dans les substances organiques dissoutes dans les eaux d'irrigation.

D'après la composition centésimale (1) de ces matières, pour les deux sources prises comme types dans cet extrait, l'oxygène et l'hydrogène s'y trouvent dans le même rapport. Mais dans la mauvaise source, le carbone s'élève à 54,54, tandis qu'il s'abaisse à 51,46 dans la bonne.

Inversement, pour la mauvaise source l'azote s'abaisse à 2,38, et il s'élève à 5,73 dans la bonne.

Les matières organiques de nos deux sources sont donc plus riches en carbone dans la mauvaise et plus riches en azote dans la bonne.

L'azote de la bonne source est à celui de la mauvaise comme 100 est à 42, tandis que le carbone de la mauvaise source est à celui de la bonne comme 100 est à 94.

Nous allons voir que c'est dans ces deux rapports que réside la véritable cause des différences de pouvoir fertilisant que nous n'avions pu expliquer jusqu'à présent. Mais remarquons de suite que ce pouvoir ne s'expliquerait pas davantage, si l'on ne considérait que la quantité totale de matière organique amenée par l'irrigation sur un hectare, ou même que la quantité absolue d'azote contenue dans cette matière organique.

En esset, en 1848, la mauvaise source a fourni, par hectare, 828 kilogrammes de matière organique, et la bonne

| | | Carbone. | Oxygène. | Hydrogène. | Azote. |
|-----|-----------------|----------|----------|------------|--------|
| (1) | Mauvaise source | 54,54 | 37,52 | 5,56 | 2,38 |
| | Bonne source | 51,46 | 37,12 | 5,69 | 5,73 |

ource 756 kilogrammes, par conséquent 72 kilogrammes le moins.

Mais ce qui est plus décisif, c'est que, en 1847, la mauvaise source ayant fourni 1 677 kilogrammes, la bonne source n'en a donné que 953 kilogrammes seulement.

Il ne suffit donc pas, pour qu'une source soit plus fertilisante qu'une autre, qu'elle fournisse une plus grande quantité de matière organique, puisque la mauvaise source, dans ce dernier cas, en a fourni presque deux fois autant que la bonne.

Relativement à l'azote contenu dans la matière organique, l'eau en a apporté par hectare, en 1848:

20 kilogrammes pour la mauvaise source; 43 kilogrammes pour la bonne.

En 1847:

40 kilogrammes pour la mauvaise source; 55 kilogrammes pour la bonne.

On voit que la quantité d'azote de la matière organique a été, à peu de chose près, la même pour les irrigations de la mauvaise source en 1847, et pour les irrigations de la bonne en 1848.

D'un autre côté, en ne prenant, en 1847, que les irrigations du printemps et la coupe des foins après ces irrigations, la proportion entre les récoltes reste la même, c'esti-dire 1 pour la mauvaise source et 3 pour la bonne, tandis [u'on trouve pour les quantités d'azote contenues dans la natière organique des eaux employées à l'irrigation d'un nectare:

> Mauvaise source..... 40 kilogrammes; Bonne source...... 33 kil. seulement.

Ainsi, dans ce cas, la plus grande production coïncide vec la moindre quantité absolue d'azote.

Il ne suffit donc pas non plus, pour qu'une source soit

plus fertilisante qu'une autre, que la quantité absolue d'azote contenue dans les matières organiques qu'elle apporte sur le sol, soit plus forte.

Mais, si au lieu de considérer seulement les quantités absolues soit de matières organiques, soit d'azote engagé dans ces matières, on recherche les proportions relatives de l'azote et du carbone qui entrent dans leur composition, on trouve que 100 de carbone (1) correspondent pour les bonnes sources à 11 d'azote en moyenne, et pour les mauvaises sources à 4 d'azote au plus; d'où l'on voit que les propriétés fertilisantes de nos bonnes sources correspondent constamment à une proportion presque trois fois plus forte d'azote considéré relativement au carbone.

En d'autres termes, les eaux de la bonne source que nous avons prise comme type sont plus fertilisantes parce que leurs matières organiques contiennent environ 6 pour 100 d'azote, tandis que les matières organiques dissoutes dans les eaux de la mauvaise source n'en contiennent qu'environ 2 pour 100, et sont plus riches en carbone.

1000 kilogrammes d'eau de fumier renferment, dans leur matière organique, 600 grammes d'azote. D'après le tableau des équivalents des engrais de MM. Boussingault et Payen, la fumure normale annuelle pour 1 hectare est de 66 000 kilogrammes d'eau de fumier; 1 hectare reçoit donc 40 kilogrammes d'azote.

C'est exactement le résultat auquel nous sommes parvenus en 1848, pour la bonne source, en portant à 130 millions de kilogrammes environ la quantité d'eau employée

^{(1) 100} de carbone correspondent:

l'eau de la bonne source, correspondant à peu près à mètre cube, contiennent ost, 33 d'azote; les 130 millions kilogrammes d'eau employée représentent donc 43 kiloammes d'azote.

L'esset de cette irrigation a été la fertilisation la plus ande qu'on puisse donner à une prairie, et cela n'a rien i doive étonner, puisque l'eau dont nous nous sommes rvis peut être assimilée à une bonne eau de fumier trèsendue.

Est-ce à dire qu'après avoir servi à l'irrigation de 1 hecre, toute cette eau sera complétement dépouillée, soit de
matière organique qu'elle contenait, soit de la matière
otée fertilisante? Nous ne le pensons pas, mais il nous
raît évident qu'une certaine partie aura dû être absorbée.
e nouvelles expériences seraient nécessaires pour décider
les eaux qui doivent des qualités spéciales à la présence
matières organiques azotées, perdent en effet une partie
leurs propriétés fertilisantes; si, suivant l'expression si
ttoresque des irrigateurs des Vosges, elles se dégraissent,
rès avoir servi à l'irrigation d'une certaine étendue de
airies.

Quoi qu'il en soit, l'action utile des substances orgaques azotées dans les irrigations nous paraît bien démonse, ainsi que l'action neutralisante qu'exercent à leur ard certaines substances probablement dépourvues d'ate.

C'est cette action neutralisante qui explique comment, ur la source la moins bonne, nous n'avons trouvé aune utilité à augmenter la quantité d'eau employée pour rigation. On se rappelle, en effet, que nous avons poussé rérience jusqu'à ce point que nous avons atteint et me dépassé la quantité d'azote que l'autre fournit, et e cependant les produits sont restés dans la proportion de là 100.

Conclusions.

r°. De deux sources semblablement situées, dont les eaux sont employées à l'irrigation en quantités égales et qui produisent des récoltes différentes, les bons effets de la source fertilisante ne semblent dus:

Ni aux gaz tenus en dissolution par l'eau;

Ni aux sels alcalins ou terreux solubles qu'elle contient;

Ni à la silice;

Ni aux composés ferrugineux;

Ni même à la masse des matières organiques dissoutes dans les eaux.

- 2°. Ces propriétés fertilisantes semblent tenir à la proportion d'azote contenue dans la matière organique dissoute dans l'eau.
- 3°. Mais il ne suffit pas de considérer la quantité absolue de l'azote, il faut encore tenir compte du rapport de l'azote au carbone dans les matières organiques que les eaux d'irrigation contiennent.
- 4°. Abstraction faite des matières minérales, une source fertilisante se rapproche beaucoup d'une eau de fumier trèsétendue.

NOUVEAU MODE DE SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE D'AVEC LES ACIDES MÉTALLIQUES;

PAR M. ALVARO REYNOSO.

Par suite de la grande analogie qui existe entre les propriétés chimiques des oxydes et celles des phosphates dont ils font partie, on n'était pas parvenu jusqu'ici à trouver un moyen sûr et rapide pour effectuer leur séparation. Les divers procédés proposés tour à tour par MM. Berzelius, Otto, Frésenius, Henry Rose ne permettent pas toujours d'obtenir un isolement complet de ces substances; une partie de l'acide phosphorique reste dans le précipité retenu par les oxydes. Un dosage de cet acide était important à trouver, surtout au point de vue de l'analyse des terres et de celle des cendres des plantes dont la composition intéresse à un si haut degré l'agriculture. Le procédé que nous allons décrire permettra cette séparation.

Ce procédé est fondé sur l'observation que nous avons faite de l'insolubilité du phosphate de bioxyde d'étain dans l'acide azotique pendant que tous les autres phosphates y sont solubles. Voici comment on opère : on prend de l'étain pur (l'étain du commerce peut aussi être employé, mais il faut avoir déterminé d'avance la quantité d'acide stannique qu'il peut produire); on pèse cet étain, et on l'introduit avec le phosphate dans un petit ballon; on ajoute de l'acide nitrique en excès, et l'on fait bouillir. Quand tout l'étain a été attaqué, on filtre, on lave le précipité, et on le chauffe au rouge au-dessus d'une lampe à alcool; on le pèse; on défalque de son poids celui de l'acide stannique produit par l'étain employé : l'excès de poids donne la quantité d'acide phosphorique. Il faut cependant prendre quelques précautions qui, négligées, produiraient une perte ou une surcharge.

10. Il faut se mettre à l'abri des circonstances réductrices quand on brûle le précipité; sans cela, l'acide stannique se décomposerait, et l'on aurait une perte. Pour cela, il suffira, quand on brûlera le filtre, d'ajouter quelques gouttes d'acide nitrique, et surtout, si on le brûle au-dessus d'une lampe à double courant, d'éviter que la flamme ne monte au-dessus des bords de la capsule. Si la flamme montait, il y aurait réduction; en ajoutant de l'acide nitrique, on ferait disparaître, il est vrai, cet inconvénient, mais alors on s'exposerait à des projections. En tous cas, on reconnaîtra qu'il n'y a pas de réduction en examinant la couleur du précipité qui doit être d'un jaune paille; s'il est brunâtre, on aura une preuve de réduction.

2°. Le composé que l'acide phosphorique forme avec le bioxyde d'étain absorbant la vapeur d'eau très-facilement, il faut peser le précipité immédiatement après qu'il a été calciné et alors qu'il est encore chaud; sans cette précaution, on aurait une augmentation dans la quantité réelle de l'acide phosphorique.

On peut facilement apprécier la valeur de ce procédé en mettant du phosphate de soude dans un ballon avec un excès d'étain; on fait bouillir avec de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau, et dans la liqueur filtrée saturée par l'ammoniaque, le chlorure de calcium ne produit pas de précipité.

Nous déterminerons, dans notre Mémoire, le maximum d'acide phosphorique qu'absorbe un poids d'étain donné.

Voici quelques analyses que nous avons faites par ce procédé :

| | | Emptoyé. |
|------------------------|-----------|----------|
| Pyrophosphate de soude | | o*r,367 |
| Étain | | 1,000 |
| | Calculé. | Trouvé. |
| Acide phosphorique | 0,196 | 0,180 |
| Acide stannique | 1,272 | 1,272 |
| | 1,468 | 1,452 |
| | | Employé. |
| Pyrophosphate ds soude | | o,361 |
| Étain | • • • • • | 1,164 |
| | Calculé. | Trouvé. |
| Acide phosphorique | 0,194 | 0,182 |
| Acide stannique | 1,480 | |
| | 1,674 | 1,662 |
| | | Employé. |
| Pyrophosphate de soude | | 0,260 |
| Étain | | 1,000 |
| | Calculé. | Trouvé. |
| Acide phosphorique | 0,107 | 0,106 |
| Acide stannique | 1,272 | 1,272 |
| | 1,379 | 1,378 |
| | , 13 | , · , |

Bientôt, nous aurons l'honneur de présenter à l'Académie une série d'expériences sur l'action de l'eau, à une haute pression, sur les pyrophosphates. Tous les pyrophosphates susceptibles de former des phosphates insolubles ont la propriété, soumis à cette action, de se dédoubler en phosphates acides, qui restent dans la liqueur, et en phosphates tribasiques insolubles, qui restent précipités.

L'action est très-nette et frappante pour le pyrophosphate d'argent, attendu que le phosphate tribasique est jaune. Dans la liqueur, on constate tous les caractères des sels d'argent et des phosphates. Le pyrophosphate de chaux se dédouble aussi très-nettement. Nous exposerons, du reste, ces expériences avec détail plus tard.

MÉMOIRES SUR LA CHIMHE PÚBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'équivalent du Phosphore ; par M. Schrötter (1).

M. Schrötter s'est occupé de la détermination de l'équivalent du phosphore. Le procédé qu'il a employé consiste à brûler du phosphore amorphe dans du gaz oxygène parfaitement sec. L'équivalent du phosphore a été calculé d'après la quantité d'acide phosphorique produit par l'oxydation d'un poids donné de phosphore. Voici les résultats numériques des expériences de M. Schrötter. Les chiffres de la deuxième colonne expriment la quantité d'acide phos-Phorique formé par la combustion de 1 gramme de phos-Phore; la troisième colonne comprend les équivalents dé-

⁽¹⁾ Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences de Vienne.

duits de chaque expérience :

| 1. | 2,28909 | 31,0290 |
|-----|---------|---------|
| 2. | 2,28783 | 31,0600 |
| 3. | 2,29300 | 30,9358 |
| 4. | 2,28831 | 31,0484 |
| ъ. | 2,29040 | 30,9981 |
| 6. | 2,28788 | 31,0588 |
| 7. | 2,28848 | 31,0443 |
| 8. | 2,28856 | 31,0424 |
| 9. | 2,28959 | 31,0183 |
| 10. | 2,28872 | 31,0386 |

La moyenne de toutes ces expériences est de 2,289186 d'acide phosphorique pour 1 gramme de phosphore. L'équivalent qu'on en déduit est 31,0274.

Le phosphore amorphe qui servait à ces déterminations était tout à fait pur. On l'employait sous la forme de morceaux, qu'on a eu soin, dans quelques expériences, de chauffer à 150 degrés dans un courant de gaz earbonique ou de gaz hydrogène. Pour détruire une trace d'acide phosphoreux ou d'oxyde de phosphore qui aurait pu se former, on a eu soin de sublimer l'acide phosphorique dans une atmosphère de gaz oxygène.

On voit que les résultats des dissérentes expériences s'accordent parsaitement entre eux, et que les chissres trouvés dissèrent très-peu de 31. M. Schrötter sait remarquer que la dissérence en plus, d'ailleurs insignifiante, peut dépendre de ce qu'une très-petite quantité de phosphore s'est en quelque sorte empâtée dans le verre attaqué par l'acide phosphorique. La perte insignifiante qui en est résultée suffit pour interpréter le sens des résultats obtenus.

Si l'on considère qu'une erreur de 1 milligramme en moins occasionnerait dans l'équivalent une erreur de 0,0187 dans le sens opposé, on peut admettre que l'équivalent du phosphore est exprimé par le chiffre entier 31.

On sait que Berzelius avait donné pour l'équivalent du

phosphore le chiffre 31,60, qui s'écarte moins de 31 que le phiffre 32 donné par M. Pelouze.

Recherches sur quelques Huiles employées dans la Parfumerie; par M. A.-W. Hofmann (1).

Le beau travail de M. Cahours sur l'huile de Gaultheria procumbens n'est pas demeuré stérile, au point de vue des pplications industrielles. Depuis que l'on connaît la contitution de cette essence si répandue, qui vient se ranger u nombre des éthers composés, l'attention des fabricants e parfumerie est venue se porter d'une manière spéciale ur cette classe de combinaisons dont le nombre augmente haque jour. L'odeur de fruits qu'exhalent certains éthers 'avait pas échappé à l'attention des chimistes; mais il tait réservé à la pratique industrielle de fixer le choix et e déterminer les conditions dans lesquelles ces éthers imient l'arome de certains fruits à un tel degré, que l'on est aturellement conduit à supposer que ces fruits renferment récisément des composés de cette nature.

La production artificielle d'huiles aromatiques, pour les pesoins du commerce, constitue une industrie à peine naissante, mais qui tend à se répandre rapidement et à prendre un grand développement. Le Jury de l'Exposition aniverselle a pu se convaincre de ce fait. Dans les visites qu'il a faites dans les départements anglais et français, M. Hofmann a rencontré un choix considérable de ces parfums chimiques, dont il a réussi à déterminer la composition.

L'huile exposée le plus grand nombre de fois était un liquide portant l'étiquette de *pear oil* (huile de poires). M. Hofmann s'est assuré que c'est une dissolution alcoolique d'éther amylacétique (acétate d'oxyde d'amyle).

Cet éther, préparé par la distillation de 1 partie d'acide sulfurique, 1 partie d'huile de pommes de terre et 2 par-

⁽¹⁾ Communiqué par l'auteur.

périeure il se bifurque, et chacun des deux bouts se termine par un entonnoir. Dans l'un de ces entonnoirs on fait couler lentement un filet d'acide concentré, pendant que l'autre reçoit de la benzine plus ou moins pure. Les deux liquides se rencontrent au point de jonction des deux tubes en entonnoir et réagissent dans le serpentin, ou la chaleur développée est absorbée continuellement par l'eau environnante. Le liquide jaune et refroidi, qui s'écoule du serpentin, est de la nitrobenzine impure qu'on débarrasse de l'excès d'acide nitrique par des lavages à l'eau, et finalement à l'eau alcalisée par du carbonate de soude.

La nitrobenzine ainsi préparée se rapproche beaucoup par ses propriétés physiques de l'essence d'amandes amères, quoiqu'un organe exercé puisse saisir une différence dans l'odeur. On l'emploie pour parfumer le savon.

M. Hofmann termine en faisant remarquer que les applications de la chimie organique à la parfumerie paraissent s'étendre chaque jour, et il rappelle à cet égard la découverte intéressante des éthers capryliques qui vient d'être faite par M. Bouis. Beaucoup de personnes ont été frappées de l'odeur aromatique qu'exhale l'éther caprylacétique, qui, comme quelques-uns de ses congénères, pourra recevoir un emploi utile dans la parfumerie.

Sur l'Éther œnanthique et l'Acide œnanthique ; par M. W. Delffs (1).

L'éther cenanthique, découvert en 1836 par MM. Liebig et Pelouze, est un des éthers composés que les chimistes ont le plus rarement occasion de rencontrer. En raison de la difficulté de se procurer cet éther, son étude n'a pu être faite que d'une manière incomplète, et il reste quelques doutes sur sa constitution et sur la composition de l'acide cenanthique dont il dérive. MM. Liebig et Pelouze expri-

⁽¹⁾ Annales de Poggendorff, tome LXXXIV, page 505.

nt sa composition par la formule

 $C^{18}H^{18}O^{3}=C^{4}H^{5}O, C^{14}H^{15}O^{2},$

près laquelle l'acide cenanthique serait un acide monosique renfermant C14 H18 O2, HO = C14 H14 O3. La dende vapeur 10,508 qu'ils ont trouvée par l'expérience accorderait avec cette formule, en supposant que l'éuivalent de l'éther correspond à 2 volumes de vapeur. Mais si l'on songe que l'équivalent des composés de cette nature, et en général l'équivalent des combinaisons organiques correspond toujours à 4 volumes de vapeur, que d'ailleurs l'existence d'un acide monobasique à 3 équivalents d'oxygène serait un fait tout à fait exceptionnel, on ne saurait s'empêcher de concevoir quelques doutes sur l'exactitude de la formule précédente. Il est vrai qu'on pourrait la doubler et envisager l'acide œnanthique comme un acide bibasique renfermant C28 H26 O6, 2 HO = C28 H28 O6. Mais cette formule ne s'accorderait plus avec la densité de vapeur observée, qui, indépendamment de toute autre considération, s'exprime par un chiffre un peu élevé.

Les considérations qui précèdent ont engagé l'auteur à reprendre l'étude de l'éther cenanthique, dont il a pu se procurer une assez grande quantité. Purifié par plusieurs rectifications et par des lavages à l'eau chargée de carbonate de soude, qui lui enlève une légère réaction acide, il se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il possède une odeur vineuse agréable, et une saveur peu prononcée d'abord, mais un peu âcre après quelques instants. Sa densité est de 0,8725 à 15°,5. Son coefficient de réfraction est de 1,4144 à 13°,5. Il bout à 224 degrés (1).

D'après les analyses de l'auteur, sa composition est re-

⁽¹⁾ L'éther butyrique bout à 119 degrés à 0^m,7465 (Is. Pierre). En ajoutant à 119° $5 \times 19^{\circ}$ d'après la règle des points d'ébullition de M. H. Kopp, on trouve pour le point d'ébullition théorique de l'éther œnanthique ou pelargonique ($C^{22}H^{32}O^4 = C^{12}H^{12}O^4 + 5C^2H^2$) le chiffre 214 degrés.

présentée par la formule

C22 H22 O1.

Cette formule a été contrôlée par la détermination de la densité de vapeur de l'éther cenanthique, qui a été trouvée égâle à 7,042. La densité, calculée d'après la formule précédente, est 6,449. Il existe entre ces deux chiffres une différence beaucoup plus grande que celle qui est tolérée pour des erreurs d'observation. L'auteur attribue cette différence à la contraction que subissent les vapeurs lorsqu'elles sont près de leur point de liquéfaction. En effet, la densité de la vapeur a été prise à 270 degrés, c'est-à-dire à 46 degrés seulement au-dessus du point de liquéfaction. Or M. Cahours a démontré qu'il fallait s'élever à 100 degrés au-dessus du point d'ébullition pour que la vapeur puisse avoir son expansion et par conséquent sa densité normale.

Si l'éther cenanthique a pour formule

$$C^{12}H^{22}O^{1} = C^{1}H^{1}O, C^{10}H^{21}O^{3},$$

l'acide œnauthique doit nécessairement être un acide monobasique de la formule

C18 H18 O4.

L'exactitude de cette formule, et par conséquent celle de l'éther, a été vérifiée par des analyses faites sur l'œnanthate d'argent et sur l'œnanthate de baryte.

Pour obtenir ces sels, on a commencé par isoler l'acide cenanthique par la décomposition de l'éther cenanthique. A cet esset, cet éther a été chaussé avec de la potasse caustique, qui le décompose avec facilité.

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution obtenue, l'acide cenanthique s'en sépare sous la forme d'une huile jaunâtre qui vient nager à sa surface, et qui se prend, au bout de quelque temps, en une masse solide d'un blanc éclatant. Dans cet état, il est à peu près amorphe. Il se dissout à froid dans l'alcool et presque en toutes proportions dans l'éther. Par l'évaporation de la dissolualcoolique, il se sépare en mamclons. A l'état de té, il est inodore. Son point de fusion n'a pu être déiné avec exactitude, parce qu'avant de fondre, l'acide athique devient mou et butyreux. Dans tous les cas, nd au-dessous de 25 degrés.

se dissout facilement dans l'ammoniaque. Par l'évapon, cette dissolution se dessèche en une espèce de savisqueux, qui ne forme plus une dissolution limpide qu'on la traite par l'eau. Probablement le sel perd un d'ammoniaque pendant l'évaporation. La solution re du sel ammoniacal donne, avec le nitrate d'argent, précipité blanc caséeux, presque insoluble dans l'eau llante. Ce précipité a été séché au bain-marie, dans pièce obscure, et puis il a été soumis à l'analyse; il erme:

| | • | | | Expérience. | Calcul. |
|---|----------------|-------------|----------------|-------------|---------|
| 8 | équiv. | de carbone | 108 | 41,0 | 40,75 |
| 7 | équiv. | d'hydrogène | 17 | 6,5 | 6,42 |
| 4 | équi v. | d'oxygène | 32 | 12,0 | 12,08 |
| 1 | équiv. | d'argent | 108 | 40,5 | 40,75 |
| | | | 265 | 100,0 | 100,00 |

composition de l'œnanthate d'argent conduit, pour le œnanthique libre, à la formule

rès laquelle cet acide serait identique isomérique avec le pélargonique de M. Redtenbacher. Les analyses que Liebig et Pelouze ont faites avec l'acide cenanthique s'accordent avec ce résultat, comme le montrent les bres suivants:

| | | Calcul. | Pelouze et Liebig. |
|-----------------|-----|---------|--------------------|
| C18 | 108 | 68,35 | 68,63 |
| H ¹⁸ | 18 | 11,40 | 11,61 |
| O' | 32 | 20,25 | 19,76 |
| | 158 | 100,00 | 100,00 |

auteur a voulu donner une autre preuve analytique à

l'appui de ce fait intéressant de l'identité ou de l'isomérie des acides cenanthique et pélargonique. Il a préparé et analysé le sel de baryte qui se présente sous la forme de petites paillettes nacrées, grasses au toucher, solubles dans l'eau bouillante. Ce sel renferme

Ba O, C18 H17 O3.

En terminant, M. Delss fait remarquer que les portions qui passent après l'éther cenanthique dans la distillation de l'éther impur renferment probablement un acide à équivalent plus élevé que l'acide cenanthique ou pélargonique, peut-être de l'acide caprique.

Sur les produits de la Distillation sèche des Matières animales; par M. Th. Anderson (1).

On employait autrefois en médecine, sous le nom d'huile animale de Dippel, le produit huileux qui se forme dans la distillation sèche des matières animales. Un chimiste allemand, Unverdorben, avait fait des recherches sur la composition de cette huile, et y avait signalé l'existence de quatre bases, qu'il avait nommées odorine, animine, olanine et ammoline (2). Ces résultats, qui n'étaient pas appuyés de preuves analytiques suffisantes, furent mis en doute par plusieurs chimistes. Il y a quelques années, M. Anderson a repris ces travaux longtemps abandonnés, et a signalé dans l'huile animale de Dippel l'existence de plusieurs alcaloïdes nouveaux, parmi lesquels il faut remarquer la picoline et la pétinine.

La picoline, qu'on avait retirée d'abord du goudron de houille, est une base volatile isomérique avec l'aniline C¹² H⁷ Az. Par ses propriétés, elle s'écarte notablement de cette base; son point d'ébullition est moins élevé; elle se dissout dans l'eau en toutes proportions.

⁽¹⁾ Edinburgh Philosophical Transactions, tome XX, part. 2; et Annalen der Chemie u. Pharmacie, 2° série, tome IV, page 44.

⁽²⁾ Annales de Poggendorff, tome XI.

n pétinine est une base très-volatile, soluble dans l'eau, ent M. Anderson avait d'abord représenté la compon par la formule

C8 H10 Az.

s, depuis que l'on connaît l'existence et la composition a classe d'alcaloïdes désignée sous le nom d'ammoues composées, on a modifié la formule précédente, et placé la pétinine dans la série ammoniacale dont elle le le quatrième terme. Elle renferme C⁸ H¹¹ Az, et me elle correspond à l'acide butyrique, il convient de signer sous le nom de butylamine.

epuis, M. Anderson a complété ses recherches sur la position de l'huile animale de Dippel. Nous emprunteà son nouveau travail les résultats les plus intéressants. n recueille, en Angleterre, de grandes quantités d'huile nale dans la distillation des os pour la fabrication du d'ivoire. C'est avec ce produit, vendu sous le nom ule d'os (bone-oil), que M. Anderson a fait ses expéces. 250 gallons de cette huile ont été introduits dans grande cornue de fer, et soumis à la distillation fracnée. On a recueilli, dans un récipient bien refroidi, o premiers gallons qui ont passé à la distillation. Ils ent formés d'environ volumes égaux d'une huile trèstile et d'eau, renfermant en dissolution du sulfhydrate ımoniaque, du carbonate d'ammoniaque, du cyanhye d'ammoniaque et de petites quantités des bases les volatiles.

our séparer ces bases, la dissolution aqueuse a été séje de l'huile et traitée par l'acide sulfurique étendu. Il fait aussitôt une effervescence due à un dégagement ide carbonique, d'acide cyanhydrique et d'hydrogène uré. La liqueur acide a été soumise pendant quelque ps à l'ébullition, puis distillée avec un excès de potasse. Produit de la distillation, qui possédait une odeur ammoniacale et fétide, a été traitée par de la potasse solide. En se dissolvant dans la liqueur, cette substance a occasionné un dégagement d'ammoniaque et la séparation d'une couche huileuse formée par les bases les plus volatiles.

L'huile, séparée de la solution aqueuse, a été épuisée de même par l'acide sulfurique étendu, et la liqueur aqueuse et acide a été soumise à une ébullition prolongée pour séparer les huiles volatiles dissoutes, et, en particulier, le pyrrhol de M. Runge. Le résidu a été sursaturé par la chaleur, et soumis à la distillation. On a séparé les bases volatiles en saturant le produit de la distillation par la potasse. La liqueur alcaline retenait en dissolution de l'ammoniaque et une petite quantité de bases très-volatiles. Par la distillation, elle a laissé dégager ces bases ammoniacales qu'on a condensées dans une liqueur acide.

La solution, composée à plusieurs reprises, a fourni d'abondantes cristallisations de sel ammoniac et finalement une cau mère renfermant un sel cristallisable en larges lames déliquescentes et solubles dans l'alcool absolu. Ce sel était du chlorhydrate de méthylamine,

C2 H3 Az, Cl H.

Les bases huileuses que la potasse avait séparées de la dissolution aqueuse furent soumises à une distillation fractionnée. A 65 degrés, la liqueur commença à bouillir. A 100 degrés, on changea de récipient, et l'on recueillit à part les portions qui se volatilisaient de 10 en 10 degrés. Les dissiérentes portions ainsi condensées furent soumises à de nouvelles distillations jusqu'à ce qu'on sût parvenu à obtenir des liquides bouillant à des températures constantes.

Les premiers produits de la distillation, dont le point d'ébullition était inférieur à 65 degrés, furent saturés par l'acide chlorhydrique, et la liqueur fut évaporée. On a obtenu un chlorhydrate cristallisé, qui a été dissous et précipité par le chlorure de platine. Le sel double, dissous lans l'eau bouillante, a laissé déposer des cristaux d'un aune d'or renfermant

La base C⁶ H⁹ Az est la propylamine (1), que M. Anderson a découverte dans les produits de la réaction de la potasse sur la codéine, et qu'il avait d'abord nommée métacétamine.

L'éthylamine C'H'Az, qui se trouve placée entre la méthylamine et la propylamine, paraît aussi exister parmi les produits les plus volatils de l'huile d'os; mais sa présence n'a pu être constatée directement comme celle des deux bases précédentes, et celle de la pétinine ou butylamine C'H'Az.

L'auteur a rencontré de grandes difficultés dans la séparation des bases bouillant au-dessus de 120 degrés. A l'aide de la méthode des distillations fractionnées il est cependant parvenu à séparer trois produits possédant un point d'ébullition constant. Les produits qui passaient entre 132 et 137 degrés renfermaient la picoline C¹²H⁷Az, comme d'anciennes expériences l'avaient démontré à M. Anderson. Ses nouvelles recherches lui ont fait découvrir, parmi ces pro-

A cette occasion nous ferons remarquer que les expériences de MM. Anderson et Wertheim n'ont pas encore établi si le groupe substitué à l'hydrogène dans la propylamine est véritablement le propyle C. H' ou bien 2 équiva-

lents de méthyle C^a H^a. Car on sait que la propylamine
$$H$$
 C^a
 C

mérique avec la biméthylamine
$$\left\{ \begin{matrix} H \\ C^2 H^2 \\ C^2 H^2 \end{matrix} \right\}$$
 Az. (A.W.)

⁽¹⁾ On sait que la propylamine a été découverte en même temps par MM. Wertheim et Anderson. M. Wertheim l'a obtenue en distillant la narcotine avec de la potasse, et tout récemment il en a signalé la présence dans la saumure des harengs. Toutes les personnes qui ont senti la méthylamine ont été frappées de l'odeur de marée qui lui est propre, et il ne serait pas impossible que l'odeur particulière qu'exhalent la marée un peu avancée et particulièrement les homards ne soit due au dégagement de bases ammoniacales telles que la méthylamine et la propylamine.

duits de distillation, deux autres substances dont l'une, la pyridine, bout à environ 120 degrés, et dont l'autre, la lutidine, passe vers 155 degrés.

Pyridine. — C'est un liquide incolore et transparent qui ne se colore pas à l'air. Son odeur rappelle celle de la picoline; seulement elle est plus forte et plus piquante. Cette base se dissout dans l'eau en toutes proportions; elle se dissout facilement dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles. Elle se combine aux acides avec dégagement de chaleur, et en formant des sels très-solubles. La dissolution du chlorhydrate, traitée par le chlorure de platine, laisse déposer un sel double cristallin, assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, tout à fait insoluble dans l'éther. Ce sel renferme

C'OH'Az, ClH, PtCl2.

Lutidine. — On obtient cette base dans un état de pureté suffisant en recueillant à part ce qui passe entre 152 et 155 degrés pendant la distillation du mélange des bases. Elle est très-peu soluble dans l'eau. Quand on la laisse tomber goutte à goutte dans une petite quantité d'eau, elle vient nager à la surface et ne se dissout en partie que par l'agitation de la liqueur. La partie dissoute se sépare de cette solution dès qu'on la chauffe.

La lutidine a une odeur moins piquante et plus aromatique que la picoline. Elle forme avec les acides des sels très-solubles dans l'eau. Soumise à l'analyse, elle a donné des résultats qui s'accordent parfaitement avec la formule

C'' H' Az.

Telle qu'on l'a obtenue, elle renferme pourtant une certaine quantité de picoline, comme l'analyse du sel double de platine l'a démontré. En effet, quand on traite par le chlorure de platine une portion de ce produit impur, on obtient d'abord des cristaux fins et prismatiques de chlorure double de platine et de picoline, et ce n'est qu'en évaporant et laissant cristalliser à plusieurs reprises, qu'on obtient finalement une eau mère qui renferme un sel de platine cristallisable en tables brillantes; c'est le chlorhydrate double de lutidine et de platine,

Quand on ajoute une solution alcoolique de chlorure de mercure à une solution alcoolique de lutidine, il se forme un précipité blanc grenu, combinaison de lutidine et de bichlorure de mercure :

Ce sel se dissout dans l'eau bouillante en se décomposant partiellement. L'alcool le dissout sans le décomposer et le dépose par le refroidissement.

Il résulte de ce qui précède que l'huile animale de Dippel renferme deux séries de bases, dont l'une est homologue avec l'ammoniaque, et dont l'autre se distingue par cette particularité remarquable, qu'elle est isomérique avec la série homologue de l'aniline. Les formules suivantes font ressortir ces rapports remarquables:

| Première séric. | | Seconde série. |
|-----------------|-------------|----------------|
| Pyridine | C10 H3 Az | • • • • • • |
| Picoline | C12 H7 Az | Aniline. |
| Picoline | . C14 H9 Az | Toluidine. |

L'auteur pense que l'on rencontrera dans l'huile animale de Dippel d'autres bases appartenant à l'une ou l'autre de ces deux séries, qu'il propose de nommer isohomologues.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la Dilatation de quelques corps solides par la Chaleur; par M. Hermann Kopp (1).

La méthode dont M. Hermann Kopp a fait usage consiste à déterminer la densité d'un solide à diverses températures par le procédé connu sous le nom de procédé du flacon.

Le flacon destiné aux expériences était un vase cylindrique en verre, de 17 millimètres de diamètre et 140 millimètres de longueur, terminé par un col de 6 millimètres de diamètre qu'on fermait à l'aide d'un bouchon de verre. Le col du flacon et le bouchon étaient travaillés avec le plus grand soin, de manière à s'adapter exactement l'un à l'autre. Sur le bouchon on avait pratiqué un petit sillon très-fin, par où l'eau pouvait s'échapper, s'il survenait quelque petite dilatation accidentelle; d'ailleurs un bouchon creux, également en verre, s'appliquait exactement sur l'extérieur du col du flacon, et retenait la petite quantité d'eau qui pouvait ainsi sortir du flacon.

On détermina d'abord, avec le plus grand soin, les diverses quantités d'eau (purgée d'air par l'ébullition) que le flacon renfermait à diverses températures. Ensuite on y introduisit successivement les corps à étudier, et, en déterminant le poids du vase plein d'eau à diverses températures, on eut évidemment tous les éléments nécessaires au calcul des coefficients de dilatation. Dans ces diverses opérations, le flacon plein d'eau était maintenu dans un bain d'eau à température constante, environ pendant une demi-heure,

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Pharmacie, tome LXXXI, janvier 1852.

Le bouchon de verre était plongé dans la mème eau; au sout de ce temps on fermait le flacon (1), on essuyait le bouchon, on plaçait le bouchon creux extérieur, on séchait l'appareil avec soin et l'on procédait à la pesée. Pour opérer à la température de 100 degrés, on soumettait le flacon à l'action de la vapeur d'eau bouillante.

M. Hermann Kopp reconnaît lui-même les imperfections attachées à sa méthode. En fermant un flacon avec un bouchon de verre, qu'il est bien difficile d'enfoncer toujours jusqu'au même point, on doit craindre de faire varier l'eau qui y est contenue dans deux expériences consécutives faites à la même température, et cette variation peut s'estimer au moins à 1 milligramme. De là résulte une incertitude qui, dans le cas du bismuth ou du spath, s'élève, d'après M. Hermann Kopp, jusqu'au cinquième de la valeur du coefficient de dilatation.

Le tableau suivant contient le résultat des expériences :

| Noms des substances. | Dilatation pour 1000 |
|----------------------|----------------------|
| Cuivre | o , o o 5 1 |
| Plomb | 0 ,0089 |
| Étain | 0,0069 |
| Zinc | 0,008g |
| Cadmium | 0,0094 |
| Bismuth | 0,0040 |
| Antimoine | o,oo33 |
| Soufre (2) | 0,0183 |
| Galène (PbS) | o,oo68 |
| | |

⁽¹⁾ Il avait paru avantageux de fermer le flacon avec un bouchon mouillé, afin d'éviter l'introduction des bulles d'air.

⁽²⁾ Les expériences n'ayant été faites qu'entre 13 et 46 degrés, ce nombre n'exprime pas la dilatation réelle de 0 à 100, mais simplement la dilatation moyenne entre 13 et 46, multipliée par 100. La même remarque s'applique aux métaux tels que le zinc et le cadmium, qui décomposent l'eau à 100 degrés et n'ont pu être étudiés à cette température; mais elle n'a pas la même importance, le coefficient de dilatation du soufre devant probablement croître beaucoup plus vite avec la température que celui des métaux, à cause du voisinage du point de fusion.

| Noms des substances. | Dilatation pour 100°. |
|---|-----------------------|
| Blende (Zn S) | 0,0036 |
| Pyrite de fer (FeS2) | . 0,0034 |
| Rutile (Ti O ²) | |
| Oxyde d'étain naturel (SnO') | 0,0016 [.] |
| Fer oligiste (Fe ² O ³) | 0,0040 ' |
| Fer oxydé magnétique (Fe O' |). 0,0029 |
| Spath fluor (Ca Fl) | 0,0062 |
| Arragonite (Ca O, CO ²) | o,0065 |
| Spath calcaire (CaO, CO2), | 0,0018 |
| Dolomie $\binom{\text{Ca O}}{\text{Mg O}} \text{ 2 CO}^2 \dots$ | 0,0035 |
| Fer carbonaté [Fe (Mn, Mg) O, Co | Ο²] 0,0035 . |
| Sulfate de baryte (BaO, SO3). | o,oo58 |
| Célestine (SrO, SO ³) | 0,0061 |
| Quartz (Si O ³) | 0,0042 |
| Orthose(KO, SiO3+Al2O3, 3SiO | O3) 0,0026 |
| Verre à base de soude | 0,0026 |

M. Hermann Kopp a fait également quelques expériences par la méthode du thermomètre à poids. Il a obtenu les résultats suivants:

Fer... 0,0037 Quartz... 0,0039 Orthose.. 0,0017 Verre à base de soude. 0,0024 Verre à base de pot. 0,0021

Les deux méthodes s'accordent assez bien, en ce qui concerne le quartz et le verre, mais elles donnent pour l'orthose des résultats assez peu concordants.

Il est bon de remarquer que, contrairement à l'opinion généralement admise, les métaux ne sont pas plus dilatables qu'un certain nombre de substances cristallines non métalliques, comme le spath-fluor, l'arragonite, le sulfate de baryte, la célestine et même le quartz. la Polarisation de la Chalcur atmosphérique; par M. Élie Wartmann (1).

Vartmann s'est proposé de démontrer que la chaleur par l'atmosphère était polarisée de la même maue la lumière.

fait usage, dans cette recherche, de la pile thermoque, en la disposant dans un appareil qui avait pour e la soustraire, autant que possible, à toute action que extérieure. La pile occupait le centre d'une caisse rectangulaire en bois, percée d'une ouverture : par où les rayons de chaleur pouvaient arriver sur découverte de la pile. Sur cette ouverture était fixé ndre de carton blanc, noirci à l'intérieur, long de nètres, qui servait à circonscrire la portion du ciel 1 voulait étudier l'effet. A l'intérieur de ce cylindre sposé un diaphragme portant un très-grand prisme 101 de 75 millimètres de longueur, qui faisait foncanalyseur. On pouvait le faire tourner à volonté, 1 approcher les mains, par l'intermédiaire d'une tige de bois. Enfin, pour éviter toute action due à eur de conductibilité, l'intérieur de la caisse était de coton cardé.

pérant avec cet appareil, M. Wartmann a trouvé a deux positions du prisme de Nichol à 180 degrés c l'autre, pour lesquelles la déviation galvanoméobservée est un maximum, et deux autres positions grés des précédentes où cette déviation est un mini-Il résulte de là que la chaleur rayonnée par l'atmosur la pile est polarisée d'une manière sensible, et ion de l'analyseur indique que le plan de polarisation e avec celui de la lumière atmosphérique.

bliothèque universelle de Genève, octobre 1851.

Sur les Propriétés magnétiques des Gaz; par M. Piücker (1)

Dans ce travail, M. Plücker s'est proposé de comparer, au moyen de la balance, le magnétisme des différents gaz. Le principe de sa méthode consiste à mesurer, au moyen de poids, la grandeur de l'attraction ou de la répulsion qu'exerce un électro-aimant sur une sphère de verre trèsmince, remplie successivement de divers gaz, et placée toujours dans la même situation, par rapport à l'électro-aimant (2). Si l'on admet que ces actions attractives ou répulsives varient avec la force de l'électro-aimant et avec la distance, suivant la même loi pour toutes les substances, les rapports des nombres observés, corrigés de manière à tenir compte de l'action propre à la sphère de verre, mesurent les rapports des magnétismes spécifiques des divers gaz.

L'électro-aimant était un cylindre de fer doux, du poids de 84 kilogrammes, recourbé en forme de fer à cheval et autour duquel on avait enroulé 35 kilogrammes de fil de cuivre de 4mm, 36 de diamètre. L'aimantation était produite par une pile de 6 éléments de Grove. Sur les faces terminales de l'électro-aimant, on posait deux parallélipipèdes en fer doux de 40 millimètres de hauteur, 133 millimètres de largeur et 203 de longueur, arrondis en demicercle sur l'une de leurs faces. Les portions arrondies étaient rapprochées l'une de l'autre jusqu'à une distance de 5^{mm},5, et la sphère de verre, où les gaz. étaient renfermés, était suspendue au plateau de la balance et équilibrée de manière à toucher exactement ces deux armatures. Le diamètre de cette sphère était d'environ 4mm, 5. La balance, construite par M. Geisler, de Bonn, était entièrement en verre (à l'exception du couteau), et pesait 6 à 9 grammes

⁽¹⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIII, page 87, mai 1851.

⁽²⁾ On sait que M. Plücker avait déjà appliqué cette méthode aux corps solides et liquides. (Annales de Chimie et de Physique, t. XXIX, p. 138.)

à 1 de milligramme près. On déterminait le poids nécessaire pour séparer la sphère des armatures, s'il y avait attraction; s'il y avait répulsion, on cherchait le poids nécessaire pour rétablir le contact. L'expérience étant faite avec la sphère successivement vide et pleine de gaz, on obtenait aisément l'effet produit par le gaz.

Voici les résultats des expériences.

Oxygène. — Préparé au moyen du chlorate de potasse. Très-forte attraction, sensiblement proportionnelle à la densité (ou à la masse) du gaz. L'attraction exercée sur 100 milligrammes, dans les conditions particulières des expériences, est d'environ 330 milligrammes.

Azote. — Préparé par l'action du chlore sur l'ammoniaque. Action insensible.

Air atmosphérique. — Attraction sensible, à peu près Proportionnelle à la densité de l'air et au poids de l'oxygène contenu dans l'air. D'après M. Plücker, l'attraction exercée sur une masse d'air serait toujours un peu supérieure à l'attraction exercée, dans les mêmes circonstances, sur une masse d'oxygène égale à celle qui y est contenue, et ce résultat s'expliquerait par une inégale distribution de l'oxygène et de l'azote dans la boule de verre, un petit excès d'oxygène s'accumulant au voisinage de l'électro-aimant.

Protoxyde d'azote. — Pas d'action sensible.

Cyanogène. — Pas d'action sensible.

Acide carbonique. — Pas d'action sensible.

Hydrogène. — Répulsion sensible. Gaz diamagnétique.

Vapeur d'éther. — Pas d'action sensible.

Dans le courant de son Mémoire, M. Plücker reconnaît l'inexactitude de l'expérience dans laquelle il avait cru observer la dilatation de l'air soumis à l'influence du massetisme.

Comparaison du Magnétisme de l'Oxygène et du Magnétisme du Fer; par M. Plücker (1).

M. Plücker a appliqué la méthode décrite dans le précédent Mémoire à la détermination du rapport du magnétisme de l'oxygène au magnétisme du fer. Il a comparé d'abord l'action exercée sur l'oxygène à l'action exercée sur un volume égal d'une dissolution non concentrée de sesquichlorure de fer; cette dissolution a été ensuite comparée, aussi à volume égal, avec un mélange homogène d'une partie de fer pulvérulent et de 100 parties de graisse et de cire.

Pour ces expériences, on a donné à la balance un peu plus de solidité, de manière qu'elle servît à peser 40 ou 50 grammes à 10 de milligramme près. L'oxygène et le sequichlorure de fer ont été introduits dans la sphère de verre qui avait servi aux expériences sur les gaz. Un autre vase un peu plus grand a servi pour la comparaison du ser et du sesquichlorure. Le fer était préparé en réduisant par l'hydrogène du sesquioxyde parsaitement pur.

En représentant par 1 000 000 le magnétisme spécifique du fer, celui de l'oxygène serait représenté, à poids égal, d'après ces expériences, par 3 500. Ce dernier nombre est environ dix fois plus grand que le nombre 377, donné par M. Edmond Becquerel.

Sur la Polarité magnétique et la Force coercitive des Gaz; par M. Plücker (2).

La grandeur du magnétisme de l'oxygène a conduit M. Plücker à chercher si ce gaz n'aurait pas une force coercitive sensible, comme la plupart des corps magnéti-

⁽¹⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIII, page 108, mai 1851.

⁽²⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIII, page 299, juin 1851.

s, c'est-à-dire si son aimantation n'exigerait pas unc ée sensible pour se développer ou pour disparaître. l'oxygène a été renfermé, comme dans les expériences érieures, dans une sphère de verre mince. Par une coïnence très-heureuse, il est arrivé que le magnétisme du re s'est trouvé exactement égal à celui de l'air déplacé la sphère, de sorte que cette sphère étant suspendue 18 l'air et vide de tout gaz, n'éprouvait aucune action la part de l'électro=aimant. La sphère étant pleine d'oxye, l'attraction observée a été d'environ 200 milligram-; au lieu de lui faire équilibre, on s'est contenté de er 20 milligrammes dans le plateau de la balance, de tière que la sphère s'éloignât de l'électro-aimant lors-Le courant de la pile était interrompu. Dans ces condis, si, immédiatement après avoir interrompu le cout, on le rétablissait dans une direction contraire à sa ection précédente, la sphère était d'abord très-sensiment repoussée, puis attirée. Elle se comportait donc ame un corps doué d'une force coercitive. Rien de pan'ayant lieu lorsque la sphère était vide de gaz, Plücker en a conclu que le phénomène n'était pas dû verre, mais à l'oxygène.

Second Mémoire sur les Propriétés magnétiques des Gaz; par M. Plücker (1).

lien n'a été changé, pour cette nouvelle série d'expénces, dans la disposition et l'usage des appareils. Cinq iveaux gaz ont été étudiés. Les deux premiers, l'oxyde carbone et le chlore, n'ont pas manifesté de magnétisme réciable; les trois autres, le bioxyde d'azote (AzO²), ide azoteux (AzO³) et l'acide hypoazotique (AzO¹) ont ntré des phénomènes très-dignes d'attention.

⁾ Poggendorff's Annalen, tome LXXXIV, page 161, octobre 1851.

Le bioxyde d'azote est fortement magnétique, à peu près autant que si l'oxygène et l'azote qui le composent étaient simplement mélangés sans combinaison. M. Plücker, en prenant pour unité le magnétisme spécifique de l'oxygène, a trouvé pour le magnétisme spécifique du bioxyde d'azote, rapporté au poids, 0,476 par quatre séries d'observations assez concordantes. A volume égal, le rapport des magnétismes spécifiques est 0,456.

L'acide azoteux, obtenu en mélangeant 4 volumes de bioxyde d'azote avec 1 volume d'oxygène, est encore fortement magnétique, mais moins que le bioxyde d'azote. A poids égal, son magnétisme spécifique est 0,226; à volume égal, 0,342, le magnétisme de l'oxygène étant toujours pris pour unité. Il résulte de là, qu'en introduisant de l'oxygène dans la sphère de verre des expériences, déjà remplie de bioxyde d'azote, on diminue l'attraction qu'elle éprouve de la part de l'électro-aimant.

L'acide hypoazotique, obtenu en mélangeant 2 volume de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, est au contraire à peu près insensible au magnétisme. De là résulte que si l'on ajoute à du bioxyde d'azote plus d'oxygène qu'il en faut pour le transformer en acide hypoazotique, le magnétisme du mélange est simplement égal à celui de l'oxygène en excès, ainsi que M. Plücker l'a vérifié.

L'acide azoteux et l'acide hypoazotique se liquéfient aisément sous l'action du froid, et il est facile de rechercher si leurs propriétés magnétiques sont altérées par ce changement d'état. L'acide hypoazotique liquide, préparé au moyen de l'azotate de plomb, est assez fortement diamagnétique. Le liquide, distillé plusieurs fois, afin d'être débarrassé de l'oxygène qu'il tient en dissolution, donne, en s'évaporant, un gaz qui n'est pas sensiblement affecté par l'électro-aimant. Ce résultat n'indique pas que le diamagnétisme spécifique ait été altéré, car en admettant qu'il reste constant, on trouve que la répulsion exercée sur la antité d'acide gazeux qui remplissait la sphère de verre expériences devait être insensible.

Quant à l'acide azoteux liquéfié par le froid, bien loin ètre semblable à l'acide azoteux gazeux, c'est-à-dire matétique, il est à peu près aussi diamagnétique que l'acide poazotique liquide. Le gaz qu'on peut obtenir par l'évapration du liquide, est bien moins magnétique que l'acide coteux gazeux préparé directement.

Cette dernière expérience semble indiquer que ni l'aide azoteux liquide, ni le gaz produit par son évaporaion, ne sont identiques au véritable acide azoteux gazeux. 1. Plücker ne fait d'ailleurs aucune conjecture sur leur éritable constitution.

Sur le Calcul de la Surface de l'onde de Fresnel; par M. Beer (*).

La méthode par laquelle on déduit ordinairement les propriétés optiques des cristaux biréfringents des formules générales de M. Cauchy conduit à admettre que des ondes planes, dont les vibrations sont perpendiculaires à un axe principal de l'éther, se propagent avec la même vitesse, quelle que soit la direction du plan des ondes; au contraire, l'après la même théorie, les ondes planes dont les vibrations sont parallèles à l'un des axes principaux, ont des vitesses de propagation qui dépendent de la situation du plan des ondes (**).

Il suit de là que dans un cristal à un axe les vibrations du rayon extraordinaire sont perpendiculaires, et celles du rayon ordinaire parallèles à la section principale, d'où résulte, comme conséquence, que les vibrations de la lumière polarisée sont parallèles au plan de polarisation,

^(*) Philosophical Magazine, 4º serie, tome 11, page 297, octobre 1851.

(**) Voyez les rocherches de M. Cauchy dans ses anciens Exercices de Mathématiques, le Traité d'Optique de M. Radicke, la Théorie des ondulations de M. Knochenhauer.

(V.)

л.

1

ļ

uľ,

1

ŀ

ĺ

d

J.

ř

ŧ

contrairement à l'idée de Fresnel. Cependant, toute cette démonstration est illusoire, car on peut retrouver le principe de Fresnel, en partant des formules de M. Cauchy, pourvu qu'on ait le soin de négliger des quantités qui doivent être regardées comme aussi négligeables que celles qu'on néglige ordinairement. C'est ce que je vais démontrer dans cette Note.

Dans son Mémoire sur la dispersion de la Lumière, M. Cauchy a démontré que, dans un milieu homogène, à tout plan P de direction donnée, et à toute longueur d'ondulation à de longueur donnée, correspond un ellipsoïde E, qu'il appelle l'ellipsoïde de polarisation, à l'aide duquel on peut trouver aisément les lois de la propagation des ondes planes parallèles au plan P, et dont la longueur d'ondulation est égale à à. Il y a en général trois systèmes possibles d'ondes parallèles à P polarisées rectilignement; leurs vibrations sont parallèles aux trois axes de l'ellipsoïde E, et si l'on désigne par A, B, C les valeurs des demi-axes de cet ellipsoïde, leurs vitesses de propagation sont respectivement

$$\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\lambda}{A}$$
, $\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\lambda}{B}$, $\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\dot{\lambda}}{C}$.

Si l'on prend pour origine des coordonnées le centre de l'ellipsoïde, l'équation de cette surface sera

$$Lx^2 + My^2 + Nz^2 + 2Pyz + 2Qxz + 2Rxy = 1.$$

Les coefficients L et P auront les valeurs suivantes :

$$L = 2m \sum_{\alpha} \left[\frac{f(\Delta r)}{\Delta r} + \frac{\Delta x^2 \varphi(\Delta r)}{\Delta r^3} \right] \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (u \Delta x + v \Delta y + w \Delta z);$$

$$P = 2m \sum_{\alpha} \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^2} \Delta y \Delta z \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} (u \Delta x + v \Delta y + w \Delta z),$$

et les coefficients M, N, Q, R auront des expressions analogues, mutatis mutandis. Dans ces formules, est la masse d'une particule d'éther;

 λx , Δy , Δz les coordonnées d'une particule d'éther quelconque;

\(r \) la distance de cette particule à l'origine des coordonnées;
 \(e t \) φ deux fonctions de la distance qui dépendent de la loi des actions moléculaires;

e, v, w les cosinus des angles formés par la normale au plan des ondes avec les axes des coordonnées;

Σ le signe d'une sommation étendue à l'éther tout entier.

Comme la propagation des ondes lumineuses résulte du jeu des forces moléculaires, la plus grande partie de la force accélératrice de chaque particule d'éther est due aux actions des particules voisines, de telle façon que nous ne devons étendre les sommations indiquées dans nos formules que jusqu'à des valeurs très-petites de Δx , Δy et Δz . En conséquence, pour une première approximation, on peut négliger tous les termes qui sont du second degré, par rapport à ces trois variables. Il est vrai qu'on obtient ainsi des résultats indépendants de la longueur d'ondulation λ et que la dispersion n'est point expliquée; on a seulement une représentation approchée des phénomènes produits par la lumière homogène.

Développant en séries les sinus qui entrent dans les expressions ci-dessus, et négligeant les termes qui viennent d'être indiqués, nous obtenons

$$L = 2 m \frac{\pi^2}{\lambda^2} \sum_{\alpha} \left[\frac{f(\Delta r)}{\Delta r} + \frac{\Delta x^2 \varphi(\Delta r)}{\Delta r^3} \right] (u \Delta x + v \Delta y + w \Delta z)^2;$$

$$P \stackrel{.}{=} 2 m \frac{\pi^2}{\lambda^2} \sum_{\alpha} \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^3} \Delta y \Delta z (u \Delta x + v \Delta y + w \Delta z)^2 \right[^*].$$

^(*) Au premier abord, ces formules paraissent contenir des termes du deuxième et même du quatrième degré, par rapport aux variables; mais si l'on fait attention que Δr et Δr^s se trouvent au dénominateur, on verra qu'on n'a réellement conservé que des quantités du même ordre de grandeur que Δx , Δy , Δs . (V.)

Le moyen le plus simple de se représenter un milien cristallisé à deux axes optiques, c'est-à-dire un milien constitué symétriquement, par rapport à trois plans rectangulaires, est de concevoir les particules disposées suivant trois systèmes de lignes parallèles et équidistantes, normales aux trois plans de symétrie. Si nous prenons ces trois directions pour celles de nos axes de coordonnées, qui deviendront alors les axes principaux du milieu, et si nous désignons par ∂x , ∂y , ∂z les distances de deux particules successives comptées parallèlement à ces axes, nous aurons

$$\Delta x = m \delta x$$
, $\Delta y = m' \delta y$, $\Delta z = m'' \delta z$,

m, m' et m" étant toujours des nombres entiers.

Dans un milieu ainsi caractérisé, si l'on considère les huit particules dont les coordonnées ont les mêmes valeurs absolues (avec des signes différents), il est facile de voir que ces particules occupent les sommets d'un parallélipipère rectangle ayant pour centre l'origine des coordonnées, et que si l'on fait pour ce système de huit particules la somme des termes de la forme

$$\frac{f(\Delta r)}{\Delta r} \Delta x^a \Delta y^b \Delta z^c,$$

et

$$\frac{\varphi\left(\Delta r\right)}{\Delta r^{3}} \Delta x^{a} \Delta y^{b} \Delta z^{c},$$

cette somme est nulle, toutes les fois qu'un des trois exposants a, b ou c est impair. Par conséquent, les sommes totales désignées par Σ sont nulles pour des termes de cette forme. En conséquence, on a simplement

$$L = 2 m \frac{\pi^2}{\lambda^2} \sum_{r} \left[\frac{f(\Delta r)}{\Delta r} + \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^3} \Delta x^2 \right] (u^2 \Delta x^2 + v^2 \Delta y^2 + w^2 \Delta z^2),$$

$$P = 4 m \frac{\pi^2}{\lambda^2} \sum_{r} \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^3} \Delta y^2 \Delta z^2 vw.$$

osons, pour abréger,

$$\frac{1}{2} m \sum \frac{f(\Delta r)}{\Delta r} \Delta x^{2} = \xi^{2}, \quad \frac{1}{2} m \sum \frac{f(\Delta r)}{\Delta r} \Delta y^{2} = \eta^{2},$$

$$\frac{1}{2} m \sum \frac{f(\Delta r)}{\Delta r} \Delta z^{2} = \zeta^{2},$$

$$\frac{1}{2} m \sum \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^{3}} \Delta y^{2} \Delta z^{2} = \alpha^{2}, \quad \frac{1}{2} m \sum \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^{3}} \Delta x^{2} \Delta z^{2} = \beta^{2},$$

$$\frac{1}{2} m \sum \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^{3}} \Delta x^{2} \Delta y^{2} = \gamma^{2},$$

$$\frac{1}{2} m \sum \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^{3}} \Delta x^{4} = p^{2}, \quad \frac{1}{2} m \sum \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^{3}} \Delta y^{4} = q^{2},$$

$$\frac{1}{2} m \sum \frac{\varphi(\Delta r)}{\Delta r^{3}} \Delta z^{4} = r^{2},$$

obtiendrons l'équation suivante de l'ellipsoïde de potion :

$$x^{2} \left[u^{2} \left(\xi^{2} + p^{2} \right) + v^{2} \left(n^{2} + \gamma^{2} \right) + w^{2} \left(\zeta^{2} + \beta^{2} \right) \right. \\ + y^{2} \left[v^{2} \left(n^{2} + q^{2} \right) + u^{2} \left(\xi^{2} + \gamma^{2} \right) + w^{2} \left(\zeta^{2} + \alpha^{2} \right) \right] \\ + z^{2} \left[w^{2} \left(\zeta^{2} + r^{2} \right) + u^{2} \left(\xi^{2} + \beta^{2} \right) + v^{2} \left(n^{2} + \alpha^{2} \right) \right] \\ + 4 yz \alpha^{2} vw + 4 xz \beta^{2} uw + 4 xy \gamma^{2} uv = \left(\frac{\lambda}{2 \pi} \right)^{2}.$$

la normale à l'onde plane coıncide avec l'axe des x, à-dire si l'on a v = 0, w = 0, u = 1, l'équation de sorde devient

$$z^{2}(\xi^{2}+p^{2})+y^{2}(\xi^{2}+\gamma^{2})+z^{2}(\xi^{2}+\beta^{2})=\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^{2},$$

vitesses de propagation des vibrations, parallèles aux ux z, sont respectivement

$$\sqrt{\xi^2 + \gamma^2}$$
 et $\sqrt{\xi^2 + \beta^2}$.

le plan des ondes est perpendiculaire à l'axe des γ , it de même que les vibrations parallèles aux x et aux propagent avec des vitesses égales à

$$\sqrt{n^2 + \gamma^2}$$
 et $\sqrt{n^2 + \alpha^2}$.

Enfin, si le plan des ondes est perpendiculaire à l'axe des z, les vitesses de propagation des vibrations parallèles aux x et aux y sont

$$\sqrt{\zeta^2 + \beta^2}$$
 et $\sqrt{\zeta^2 + \alpha^2}$.

D'autre part, l'expérience démontre qu'une onde plane, dont le plan de polarisation coïncide avec une section principale, se propage avec une vitesse indépendante de sa direction. Par conséquent, si nous admettons que le plan de vibration et le plan de polarisation sont perpendiculaires l'un sur l'autre, il faudra que les vibrations paral·lèles à un axe principal se propagent avec la même vitesse, quelle que soit la direction de la normale à l'onde plane. Nous sommes ainsi conduits à poser les trois égalités

$$n^{2} + \gamma^{2} = \zeta^{2} + \beta^{2}, \quad \xi^{2} + \gamma^{2} = \zeta^{2} + \alpha^{2}, \quad \xi^{2} + \beta^{2} = n^{2} + \alpha^{2} (^{4}).$$

Ces trois relations, qu'on peut admettre aussi légitimement que celles qu'entraînerait une hypothèse contraîre sur la direction des vibrations de la lumière polarisée, réduisent l'équation générale de l'ellipsoïde à la suivante

$$\begin{aligned} x^{2} \left[u^{2} (\xi^{2} + p^{2} - n^{2} - \gamma^{2}) + n^{2} + \gamma^{2} \right] \\ + y^{2} \left[v^{2} (n^{2} + q^{2} - \zeta^{2} - \alpha^{2}) + \zeta^{2} + \alpha^{2} \right] \\ + z^{2} \left[w^{2} (\zeta^{2} + r^{2} - \xi^{2} - \beta^{2}) + \xi^{2} + \beta^{2} \right] \\ + 4 \alpha^{2} \sigma w y z + 4 \beta^{2} u w x z + 4 \gamma^{2} u v x y = \left(\frac{\lambda}{2 \pi} \right) \end{aligned}$$

Si dans le second nombre de cette équation nous remplaçons $\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2$ par 1, nous aurons l'équation d'un ellip

^(*) C'est ici que commence la différence entre la méthode suivie par M. Beer et la méthode ordinairement adoptée. On regarde les quantités désignées par ξ^2 , η^2 , β^2 comme négligeables devant celles que représentent p^2 , q^2 , r^2 , α^2 , β^2 , γ^2 , et il en résulte qu'une onde plane perpendiculaire à l'axe des x, dont les vibrations sont parallèles à l'axe des z, se propage avec la même vitesse qu'une onde plane perpendiculaire à l'axe des z, dont les vibrations sont parallèles à l'axe des x. De là se déduit ensuite une théorie de la polarisation opposée à celle de Fresnel. (V.)

s'ide semblable au précédent et semblablement placé, dont s demi-axes seront égaux aux inverses des vitesses de ropagation des trois mouvements simples dont est suscepble l'onde plane considérée. Nous écrirons, pour abréger, ette équation de la manière suivante :

$$\frac{1}{2}(\mathbf{A}u^{2}+a)+y^{2}(\mathbf{B}v^{2}+b)+z^{2}(\mathbf{C}w^{2}+c)+2\,dvwyz+2\,euwxz\\+2\,fuvxy=1.$$

L'expérience conduit à admettre que parmi ces trois sysèmes possibles de vibration, il y en a deux qui sont paralèles au plan de l'onde, et que le troisième, qui serait normal au plan de l'onde, n'existe pas ou est inappréciable pour nous. Nous ne commettrons donc pas d'erreur sensible en substituant aux deux axes de l'ellipsoïde de polarisation, qui correspondent aux deux premiers systèmes de vibration et qui sont à peu près parallèles au plan de l'onde, les axes de la section diamétrale D, faite par ce plan dans l'ellipsoïde de polarisation. L'équation du plan de l'onde étant

$$ux + vy + wz = 0$$
,

celle de la section diamétrale, projetée sur le plan des yz, est

$$y^{2}[(A + B - 2f) u^{2}v^{2} + av^{2} + bu^{2}]$$
+ $z^{2}[(A + C - 2e) u^{2}w^{2} + aw^{2} + cu^{2}]$
+ $2\gamma z[(A + d - e - f) u^{2} + a]vw = 1.$

Le plan de cette même section D coupe l'ellipsoïde E', qui a pour équation

$$ax^2 + by^2 + cz^2 = 1$$

suivant une courbe D', dont la projection sur le plan des 7z est représentée par

$$y^2(av^2 + bu^2) + z^2(aw^2 + cu^2) + 2yzavw = 1.$$

Les ellipses D et D' coïncident lorsque la normale au plan des ondes coïncide avec un des axes principaux du milieu.

Lorsque le plan des ondes est parallèle à un axe principal, ces deux sections ont un axe de même grandeur dans la direction de cet axe principal. En somme, il paraît que dans les milieux homogènes ces deux courbes ne diffèrent l'une de l'autre que d'une quantité inappréciable, c'est-à-dire qu'on a à très-peu près les relations suivantes:

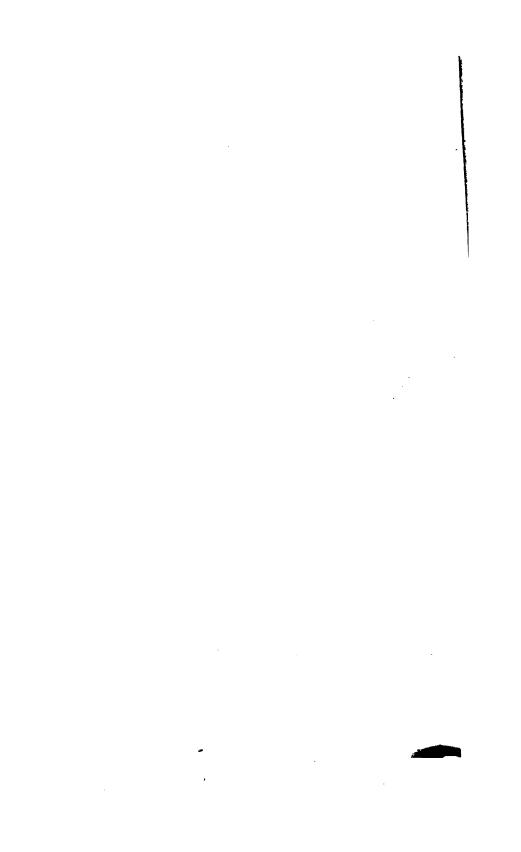
$$A + B - 2f = 0$$
, $A + C - 2e = 0$, $A + d - e - f = 0$.

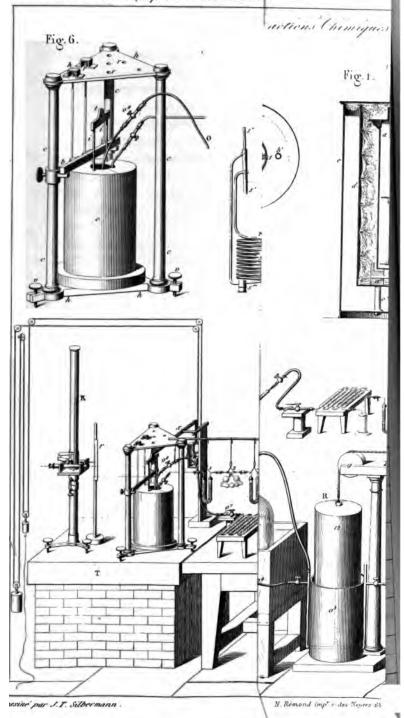
Il suit de là qu'on peut prendre les directions des axes de la section D' pour direction des vibrations de l'onde plane, et les inverses des valeurs des demi-axes pour vitesses de propagation de ces vibrations. Telle est précisément la construction que Fresnel a donnée pour déterminer les lois de la propagation des ondes planes, et d'où l'on déduit ensuite toute la théorie de la double réfraction.

| VENTS | MIDI. | | | o | on | 8.0. | ò | | | 8.0 | S. O. | S. O. | 8.0 | | S. O. | | N. O. | S.E. | | S. O. | | 0. | 6 | - | ė | | ; 0 | | ri | Plufe encent. | Cour. 6,463 | Terr. 5,443 |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|---|------------------|--------|--------|---------|------------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|---------|--------|--------|--------|--------------|---------|----------|--------|---------|--------|--------|--------|-----------------|-----------------|-------------|
| | | | 0 | œ | 0 | ò | œ | ٠ : | _ | ò | ó | ò | ó | | - | 90 | 0 | or. | 00 | oń | _ | tới | _ | on t | i o | i u | | . 3. | ò | 1 | | 31 Ter |
| ETAT DU CIEL | A MIDI. | Brouillard épais | Brouillard épais | Brouillard épais | Vapeurs épuisses | Beau | Bean | Convert | Brouillard | Vanorany | Plufe. | Couvert | Couvert | Convert | Couvert | Felairelas | Brouillard | Couvert | Beau | Веац | Beau | Tres-nuageux | Convert | Couvert. | Raan | Convert | Voilé | Pluie | Plafe | Mov.du 1" au 10 | Moy. duil au 20 | au |
| THERMONÈTR. | Minim. | - 7.0 | 0.7 - | 84 | + 1.7 | 1 2,3 | 9.5 | +1.+ | 1,1 | 000 | + | 1 8.6 | +11.0 | 6'8+ | 9'8 + | + 11 | 1 | 10.0 | 10.7 | + 84 | + 6,3 | + 9,5 | 1 0,3 | 1 20,0 | + - | + + | 100 | - 1 | + 0,5 | 11 | 4 58.8 | 8 6 + |
| THERM | Maxim. | - 5.0 | | 1.1 | 4 8,9 | + 2,3 | 8.4+ | + 6,9 | + 6.9 | + + | +11.4 | +13,5 | +13,0 | +11,9 | +14,0 | 1 9 9 | + 2.1 | + 3,5 | + 8.7 | 9,9 + | +10,4 | + 7.4 | 9,0 | + 3,0 | 0 0 | + + | + 7.1 | + 6.3 | 1.6+ | + 4.1 | +10,1 | 4 7,8 |
| IR. | Hygr. | | 3 | | , | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9 HEURES DU SOIR. | Therm. | - 5,4 | 14.7 | + 0.7 | + 9,7 | 4.0 - | + 1,5 | + 4.8 | + 6 | 1 4 | + 9.1 | +13,1 | +10.7 | +10,1 | +13,4 | 1 1 | + + + | 4.0 - | + 8.7 | 8.8 + | + 8.4 | + 3,8 | + 5,5 | 0'9 + | 000 | 1 | 0.0 | + 6.9 | 0,6 + | + 1.0 | + 7,8 | 9'8 + |
| 9 HEURI | Barom. | 753.79 | 752,75 | 754,74 | 760,57 | 764,73 | 756,74 | 758.45 | 748,22 | 750.59 | 746.24 | 747,01 | 750,55 | 755.67 | 734,76 | 788,17 | 767.06 | 761.68 | 758,64 | 753,13 | 745,70 | 756,09 | 757,89 | 760,03 | 709,86 | 787.36 | 761.95 | 756.33 | 737,18 | 754.99 | 756,44 | 755,79 |
| H. | Hygr. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 HEURES DU SOIR. | Therm. | 8.4 | 1 4.3 | + 1.7 | 0'8 + | + 1,5 | 1.4 + | + 6,7 | + %+ | 1 + | +11.3 | +19.6 | +11,7 | +11,8 | +13,7 | +13 | 1 10 | + 3.1 | + 8,1 | + 6,5 | +10,9 | + 7.4 | 4 3,8 | + 8,0 | 0.0 | 1 1 | 69 + | + | 9.4 + | 1 00 | 4.6+ | 8'8 + |
| 3 HEUR | Barom. | 754,07 | 752,47 | 754.27 | 754,74 | 766.17 | 757,79 | 755,48 | 753,19 | 153.94 | 749.35 | 744,13 | 749,78 | 752,62 | 755,24 | 758.14 | 767.17 | 762.74 | 755.74 | 758,91 | 745,85 | 759.38 | 759,38 | 757,79 | 761,89 | 753 71 | 761.17 | 753,49 | 757,56 | 781,73 | 155,00 | 755,46 |
| | Hygr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | - | | | | | | | | |
| MIDI. | Therm. extér. | 5,5 | 6'9 | 9.0 + | 9'9 + | 4 | + 12,7 | + 8.7 | 2 4 | 9.6 | 6'6 + | +11.7 | +12,2 | +11 | +13,6 | 1 9.6 | 4 2,0 | + 2,6 | 10.10 | + 6,1 | +10,3 | + 6,3 | + - | 1 . | 1 4 | + 2 + | + 4.7 | 1.6 | + 8,7 | + 1,6 | + 9.0 | + 5,7 |
| | Barom. a 0". | 758,01 | 759,97 | 134.54 | 789,75 | 766,61 | 759.20 | 754,69 | 719 72 | 753.68 | 742,03 | 745,63 | 750,25 | 752,01 | 755,56 | 760.89 | 767,60 | 764,71 | 756,75 | 761,14 | 746,10 | 750,46 | 760,21 | 756,92 | 750 46 | 789.90 | 761.47 | 755,16 | 760,50 | 755,03 | 755,03 | 756,11 |
| IN. | Hygr. | | | | | | | _ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ī |
| 9 HEURES DU MATIN. | Therm. | - 5,6 | 4,8 | ======================================= | + 4.7 | + 0,9 | 1.4 | + 25 | 900 | 1.6 | 8.6+ | + 9,5 | +11,4 | 8,6 | + 0 | 1 1 | 9.0 + | + 1,3 | + 1.2 | 60 4 | +11,3 | 1 3,3 | + | 100 | + | 0.4 | 4.8.4 | + 0,2 | + 2,0 | 0,0 | 4 7,6 | 1 |
| 9 HEURE | Barom. | 756,65 | 752,39 | 754,08 | 751,87 | 766,55 | 10,097 | 784,90 | 744 04 | 759.98 | 741,80 | 747,63 | 49,647 | 751,92 | 193,61 | 759.73 | 767,32 | 765,46 | 758,00 | 761,97 | 745,12 | 748,92 | 760,43 | 700 40 | 759.63 | 752,19 | 761,97 | 757,39 | 760,86 | 754.87 | 755,09 | 198,38 |
| | nor l | - | 91 | 00 | 4 | 10 | 9 | - | 00 | 10 | 11 | 120 | 13 | :: | 9 5 | 110 | 18 | 18 | 20 | 7 | 6N (| PO - | * 1 | 2 4 | 10 | 80 | 66 | 30 | 13 | - | a i 6 | 0 |

| — | == | - | _ | | - | | | - | - | _ | = | _ | = | | = | - | - | = | | - | = | | | - | - | - | = | - | | | |
|-----------------|------------------|-----------------|----------|---------|---------|----------|---------|--------|----------|-----------------|--------------|-------------|----------------|----------|--------------|---------|--------------|----------|---------|----------------|---------------------|----------|----------|---------------|--------|---------|----------|-----------|---------|---------|-------------------|
| _ | ∞ × | • • | <u> </u> | 2 | 8 | 3 | 26 | 2 | * : | : | : : | - | 5 | 8 | 7 | 6 | 5 | = : | | = | = | • | . | 4 0 | - | * | • | | - | JOI | IRS. |
| 788,18 | 761,19 | 757.10 | | 750,44 | 753,04 | 759,01 | 762,54 | 761,97 | 763,90 | 767,98 | 766,29 | 765.04 | 750,52 | 748,47 | 736,85 | 764,02 | 764,60 | 58 38 | 750.59 | 759,02 | 747,81 | 739,19 | 758,03 | 764.45 | 760,27 | 766,47 | 760,19 | 762,76 | 758,80 | Barom. | |
| + 4,3 | + 1,1 | + 7.7 | | + 3,2 | + 3,3 | 0,5 | - 1.6 | + 0,1 | | | + 1 | | 1 19 | + 9,8 | +11,0 | + 6,9 | | | | 1 + | + 3,5 | + 7,8 | + 7.5 | + + | + | + *,6 | + 80 | +10,4 | +10.1 | Therm. | } |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Ī | Нувг | .) |
| 758,21 | 761,09 | 757,15 | | 751,81 | 751,01 | 759,31 | 762,26 | 761,55 | 763,67 | 767.48 | 766.09 | 758,56 | 750,60 | 748,92 | 756,11 | 763,51 | 764.34 | 759.04 | 750,00 | 757,75 | 748,40 | 741,82 | 755,72 | 764.25 | 759,88 | 766,07 | 760,87 | 762,45 | 759.39 | Barom. | |
| + 5,9 | ++ | + | | + 5,2 | | + | | + | + : | + ÷ | + + | + | + | + 9,3 | +10,9 | + 9.7 | + | + | + | 2 ! | + | + 9,2 | + 8,8 | + + | +15,3 | + 8,0 | + 9,4 | +12,5 | +11. | Therm. | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Hygr | 1 |
| 757,81 | 760,49 | 756,75 | | 752,64 | 749,07 | 758 88 | 761,25 | 761,01 | 763,16 | 766.17 | 766.18 | 759,12 | 781.14 | 749,47 | 755,53 | 762,78 | 768,29 | 759.62 | 749.95 | 757,69 | 749,52 | 741,63 | 753,77 | 763.67 | 757,79 | 764,18 | 761,19 | 761,92 | 759.32 | Barom. | |
| + 6,1 | + + 3,6 | + | | + 5,8 | + | + 3,3 | | | | | + + | + + | + | + 7.0 | ±11.7 | + 9.3 | + 5,8 | + 5.4 | | | + 5.7 | + 8.8 | + : | + + | +12 | + 7.3 | + 8,6 | ± 11.1 | +11,9 | Therm. | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | _ | | | | | | | | | | | | Hygr | |
| 758,47 | 760,89 | 757.34 | | 735,39 | 746.86 | 758,21 | 761.05 | 761,50 | 763.03 | 766.04 | 767.87 | 769.7 | 753.78 | 750 05 | 754.38 | 700,58 | 764,10 | 762.80 | 753 21 | 753.92 | 753,84 | 749,34 | 748,48 | 762,71 | 767,06 | 761,90 | 763,96 | 762,81 | 760,54 | Berom. | o meon |
| + 4.0 | + 1 6 | + 7.5 | | | + 5,4 | + 1,9 | | | + 20 | | + 10 (| 1 | | + | + 9,5 | + 7.6 | + 1,8 | | + | 1 + | + 3,2 | + 5,8 | + 8,0 | + - | + + | + | + 5,2 | + 9,8 | +10.9 | Therm. | o HEORES DO SOIN. |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Нудг | |
| + 6,7 | ++ | | | + 5,6 | + 5,9 | + 3,3 | + 0,2 | + | | | + - | + + -: | + 5.5 | +10,0 | +12,4 | +10.2 | + 5.8 | + 5,6 | + 3.6 |) 1 | + | +10,2 | + 9.2 | ÷ ; | + +1,4 | + 7,5 | + 9.5 | +12,7 | +12,1 | Maxim. |) next |
| + 2.8 | + | + 6,6 | | | + 1;0 | 1 2.1 | 1 | |] . 6 | † ÷ | + 1 2: | | + 1,8 | + 8,8 | + 6.5 | + 2,8 | + 0.6 | + 0.8 | | | + 2,0 | + 5,9 | | + + | | + 2,8 | + 8.3 | +10,1 | + 9.4 | Minio. | |
| Moyenne du mois | Moy. du 21 au 20 | Moy.du 1°'au 10 | | Couvert | Couvert | Couvert | Couvert | Beau | Couvert | Quelques nuages | Convert | Rean | Nuagoux | Pluie | Tres-nuageux | Nuageux | Très-nuageux | Vaporeux | Nuaroux | Couvert | Quelques éclaircles | Convert. | Couvert | Tres-huageur. | Dinia | Couvert | Couvert | | Couvert | A MIDI. | ÉTAT DU CIEL |
| + 60,7 | Terr. 1,718 | Plute en cent. | | | • | .2 | | • | Z | _ | N.O. trfort. | N. Violent. | 0. N. O. 1 -f. | O. fort. | 2.0 | e e | 2 | .Z (| 90 | 9 2 | . • | 0. 8. | _ | 0 9 | E 0 | ò | _ | • | s. o. | Kibi. | - ! |







THES SUR LES QUANTITES DE CHALEUR DÉGAGEES DANS LES ACTIONS CHIMIQUES ET MOLÉCULAIRES;

R MM. P.-A. FAVRE BT J.-T. SILBERMANN.

INTRODUCTION.

echerches que nous nous proposons de porter à la sance des physiciens et des chimistes forment pluiries d'expériences que nous avons poursuivies avec que commandait l'intérêt du sujet, mais que des és de diverse nature sont venues quelquefois inter-, à notre grand regret.

s extraits de nos travaux, insérés dans les Comptes des séances de l'Académie des Sciences, ont peutmis d'apprécier la voie que nous nous étions prosuivre (1). Tout ce qui se rattache aux lois de
chimique, et aux modifications moléculaires que
subir les corps qui changent de propriétés chimiins changer de poids, est encore enveloppé d'une
inde obscurité. Nous avons espéré que des évaluassi exactes que possible des effets calorifiques obors des combinaisons et des ségrégations chimiques,
ieraient à jeter quelque jour sur une branche des
ènes physico-chimiques dont l'importance a déjà été
t proclamée par plusieurs savants, et récemment
adémie des Sciences.

roblèmes relatifs à la production et aux lois de la animale, problèmes hérissés de difficultés, et dont es ont été posés récemment d'une manière si reple dans le travail de MM. Regnault et J. Reiset sur ation, ont évidemment une connexion intime avec sure de recherches. Aussi, quelques moyens d'ar-

ntes rendus des séances de l'Académie des Sciences, tome XVIII, XX, 1565 et 1734; XXI, 944; XXII, 483, 823 et 1140; XXIII, XXIV, 1081; XXVI, 595; XXVII, 56; 111, 158 et 362; 127, et XXIX, 449.

river à des solutions partielles dans cette direction nous ontils préoccupés.

Nos expériences ont été faites en partie à l'aide d'un calorimètre à eau, dont nous donnons la description détaillée, en partie à l'aide d'un calorimètre à mercure, qui fera aussi l'objet d'une description spéciale; c'est dans ce dernier appareil que nous avons opéré toutes les fois que la quantité de chaleur, développée dans un temps trèscourt, n'était pas considérable; le calorimètre à mercure a été en même temps un instrument propre à la détermination des chaleurs spécifiques et latentes d'un grand nombre de corps.

Nous diviserons notre travail en cinq parties.

Première partie. — Dans la première partie, nous décrirons les expériences exécutées à l'aide du calorimètre à eau, en insistant avec quelques détails sur la description des appareils et sur les méthodes d'expérimentation.

Cette première partie comprend une série assez nombreuse de combustions vives, telles que celles de l'hydrogène par l'oxygène et par le chlore; la combustion, dans l'oxygène, du carbone à divers états, des carbures d'hydrogène et de diverses substances organiques d'une formule chimique bien établie; enfin, les combustions du soufre et de quelques-uns de ses composés. Nous avons présenté les nombres qui expriment ce que les physiciens appellent le pouvoir calorifique ou la chaleur de combustion. Nous avons eu soin de choisir les corps en expérience (lorsque cela pouvait être utile), sous leurs diverses modifications naturelles ou artificielles. Nous avons essayé aussi de comparer nos recherches avec celles de quelques illustres devanciers.

Deuxième partie. — La deuxième partie de notre travail comprendra l'exposé de quelques recherches ayant pour but l'évaluation des quantités de chaleur mises en jeu dans plusieurs phénomènes de ségrégations chimiques, tels que la décomposition du protoxyde d'azote, de l'oxyde d'argent, de l'eau oxygénée, du spath calcaire, etc. Troisième partie. — La troisième partie comprendra l'exposé de nos recherches sur les phénomènes calorifiques engendrés par les combinaisons faites par voie humide. Les phénomènes qui accompagnent la combinaison des acides et des bases, la précipitation des métaux, les doubles décompositions des sels, les dissolutions, etc., trouveront place dans cette partie du travail exécutée tout entière à l'aide d'un calorimètre à mercure que nous décrirons à cette occasion. Nous y joindrons l'énoncé des résultats obtenus pour les chaleurs spécifiques et latentes d'un grand nombre de corps à l'aide du même appareil.

Nous réunirons à cette partie de notre travail l'exposé de quelques recherches au point de vue de la chaleur dégagée dans certaines actions moléculaires exercées par les corps poreux, et qui semblent se rattacher aussi bien aux phénomènes capillaires qu'aux actions chimiques faibles.

Quatrième partie. — Dans la quatrième partie, nous essayons de résumer l'ensemble des expériences qui précèdent, et de faire ressortir quelques lois en rapportant les quantités de chaleur dégagées, non plus à l'unité de poids des diverses substances, mais aux masses qui représentent leurs équivalents chimiques.

Cinquième partie. — Dans cette partie, nous présenterons l'étude de quelques phénomènes calorifiques dans leurs rapports avec l'action des rayons lumineux, ainsi que les expériences entreprises pour mesurer les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques opérées par les courants de la pile.

PREMIÈRE PARTIE.

Description de l'appareil à combustions vives.

L'appareil qui nous a servi pour déterminer la chaleur de combustion d'un grand nombre de corps a été tout d'abord pour nous l'objet d'une étude approfondie.

Nous croyons inutile d'entrer dans le détail des modifi-

cations et des perfectionnements que la pratique nous a suggérés avant l'adoption de l'appareil définitif. Nous présenterons sculement une description détaillée de l'appareil à l'aide duquel ont été faites les expériences de précision dont nous fournissons tous les éléments.

Nous distinguerons deux parties que nous décrirons successivement, savoir : 1° l'appareil calorimétrique proprement dit; 2° la chambre à combustion avec ses différentes dispositions appropriées à la nature des substances à brûler.

Calorimètre à eau.

L'appareil destiné à mesurer la chaleur dégagée est un calorimètre à eau. Il se compose de trois grands vases cylindriques et concentriques en cuivre, qui ne se touchent que par quelques points destinés à maintenir leur position respective.

La fig. 1, Pl. III, est une coupe suivant l'axe commun du système. Un quatrième vase intérieur représente la chambre à combustion, qui sera décrite à son tour.

Les trois vases, aa, dd, ee ont des destinations différentes : aa est le vase calorimétrique proprement dit. Il est en cuivre, plaqué extérieurement d'argent très-poli, afin de diminuer son pouvoir émissif et cela d'une manière permanente, à raison de son inoxydabilité. Ce vase a une capacité de deux litres environ; il a 2 décimètres de hauteur et 12 centimètres de diamètre. Une lame de cuivre, également plaquée d'argent, et formant une rigole a'a' extérieure, se trouve soudée circulairement à 12 millimètres de son bord supérieur. Cette rigole sert à retenir les quelques gouttes d'eau qui pourraient être projetées par l'agitation ou entraînées par la capillarité, s'exerçant entre les parois du vase et le rebord de son couvercle. Ce couvercle, de même métal, fig. 2, destiné à prévenir l'évaporation à la surface libre de l'eau du calorimètre, s'étend jusqu'au delà de la rigole a'a'. Il porte en dessous un rebord qui

'engage à frottement très-doux dans l'intérieur du vase alorimétrique; il est muni supérieurement de quatre tuvulures de 17 millimètres de hauteur pour livrer passage à liverses pièces sortant du bain calorimétrique, sans pernettre le déversement du liquide.

L'une de ces tubulures b'' reçoit le thermomètre.

Deux autres b'b' opposées laissent passer les tiges verticales auxquelles est fixé un agitateur, qui peut recevoir une série de pulsations verticales à l'aide d'un mécanisme particulier extérieur au système du calorimètre. Une grande ouverture centrale sert à la manœuvre de la chambre à combustion, dont la description est donnée plus bas.

Pour atténuer les irrégularités dues au courant d'air, nous avons encaissé le vase aa dans un autre dd, pareillement en cuivre plaqué, mais dont la surface argentée correspond à l'intérieur. L'espace compris entre ce vase et celui qu'il entoure est de 20 millimètres au pourtour, et de 25 millimètres entre les deux fonds.

Le vase dd est lui-même fixé au fond du vase ee au moyen de trois supports e'e'e' boulonnés. Les bords supérieurs des vases ee et dd dépassent le bord du vase intérieur de 25 millimètres. L'espace compris entre les deux vases extérieurs est de 25 millimètres latéralement, et de 35 millimètres entre les deux fonds.

Ces deux vases, ainsi reliés solidement, reçoivent de l'eau à la température ambiante dans l'espace qui les sépare. Cette masse d'eau n'a d'autre objet que de rendre insignifiantes, pour le calorimètre, les variations accidentelles de la température de l'air ambiant. Un thermomètre est maintenu plongé dans ce liquide.

Dans l'espace libre, situé entre le vase a et le vase d, nous avons jugé utile de placer une enveloppe de peau de cygne, munie de son duvet, tourné vers le vase aa, et afin qu'il n'y eût pas contact immédiat entre ce duvet et la surface du vase à eau calorimétrique, un ressort élastique

maintenait ce duvet appliqué contre la surface du vase d. Cette disposition avait pour but de rendre difficile la circulation de l'air léchant la surface métallique, au moyen d'une substance non conductrice.

Le vase intérieur a est supporté par quatre bouchons de liége taillés en biseau, dont un a''' au centre et trois a'' à la circonférence, lesquels sont reliés entre eux par des tubes de verre; ce système repose sur le duvet de la peau de cygne. Pour empêcher le rayonnement de la partie supérieure du calorimètre, on y a adapté comme couvercle un disque de carton garni de duvet, qui s'appuie sur les bords du vase ee. Ce disque, formé de deux parties pouvant se séparer suivant un diamètre, porte des échancrures convenables pour livrer passage aux diverses pièces qui sortent du calorimètre (1).

L'ensemble du système de l'appareil est supporté par un socle en bois qui repose sur un plateau métallique, muni de vis calantes. Des montants métalliques, partant de œ plateau, se relient à un second plateau supérieur percé de trous destinés à fixer des thermomètres, fig. 6.

Chambre à combustion.

Cette chambre à combustion, représentée avec ses annexes, fig. 3, se compose dans ses parties les plus essentielles, 1° d'un vase dans la capacité intérieure duquel

⁽¹⁾ A l'aide de toutes ces précautions, on atténue considérablement les effets dus au refroidissement ou au réchauffement du calorimètre par l'air ambiant. Comme on pourra le voir dans la suite de ce Mémoire, la perte n'est plus que de 0°,002 par minute pour 1 degré de différence entre l'esa du calorimètre et le bain d'eau extérieur, et cela entre des limites de température qui peuvent être de 1 à 8 degrés centigrades. Dans nos premières expériences, lorsque le calorimètre n'était pas encore muni d'une enveloppe en duvet et d'une ceinture d'eau, les différences étaient au moins triples, ce qui amenait un peu d'incertitude sur la valeur des corrections pour le refroidissement et le réchauffement, et rendait moins complète la concordance des expériences. Quelques-uns de nos premièrs résultats ont du subir en conséquence une correction.

s'exécute la combustion; ce vase est muni d'un couvercle fermant à vis, qui porte diverses ouvertures destinées, à l'introduction du gaz comburant, à la sortie des produits de la combustion circulant à travers un serpentin, enfin à l'introduction de la substance à brûler; 2° de divers dispositifs variables avec la nature de la substance soumise à la combustion. Nous allons décrire ces diverses parties avec détail.

La chambre à combustion A, fig. 3, se compose d'un vase en cuivre mince doré (1); au pourtour supérieur de ce vase est soudée une virole portant un pas de vis qui reçoit l'écrou du couvercle; celui-ci porte trois montants e' qui le lient au couvercle, fig. 1 et 2, du vase calorimétrique, au moyen d'une disposition qui sera décrite plus bas, et qui permet de plonger le système à diverses profondeurs. Le couvercle porte en outre trois tubulures, dont deux latérales étroites, et celle du milieu plus large et légèrement conique, pour recevoir le bouchon rodé B, dont il sera question plus bas.

La tubulure o de ce couvercle sert à l'admission de l'oxygène pour alimenter la combustion dans les divers cas, excepté lorsqu'il s'agit de la combustion du charbon. Dans ce cas, la tubulure est bouchée hermétiquement au moyen d'une ligature de caoutchouc.

La tubulure s reçoit le bout rodé s' d'un serpentin. On pourrait supprimer celui-ci dans plusieurs circonstances à mais pour ne pas faire varier la masse de notre appareil, nous préférons supprimer la fonction du serpentin sans en-lever celui-ci, et cela en bouchant son orifice en s".

La partie inférieure, et la plus étroite de la chambre à combustion, reçoit divers petits vases appropriés qui contiennent les liquides ou les solides à brûler; ces substances

⁽x) Le prix d'un appareil en platine nous a seul arrêtés dans l'adoption de ce métal, qui cût misux convenu d'ailleurs.

étant plus ou moins volatiles, il convient d'entourer le vase métallique qui les renferme d'une petite couche d'eau qui communique rapidement à la grande masse d'eau environnante la chaleur qu'elle reçoit. On met plus ou moins d'eau dans cette cavité, suivant la volatilité des corps. Cette eau est empruntée à celle du calorimètre, afin de conserver un poids constant; ordinairement 2 ou 3 grammes suffisent pour ce bain.

Cette partie de la chambre est étroite, afin que l'eau n'offre qu'une petite surface à l'absorption des gaz en contact; l'épaisseur de cette couche d'eau doit être faible d'ailleurs, pour qu'elle prenne rapidement la température moyenne de la masse d'eau calorimétrique.

Le bouchon B, fig. 3, qui ferme l'ouverture A de la chambre à combustion, porte le foyer recevant les diverses substances à brûler; à cet effet, sa partie inférieure et évidée et forme une douille sur laquelle s'engagent, à mouvement de baïonnette, diverses viroles portant chacuneun vase différent contenant la matière à brûler. Ce bouchonest muni de deux tubulures à sa partie supérieure. La tubulure centrale m sert à manœuvrer le bouchon; à cet effet, elle porte deux oreilles à sa partie supérieure. Cette tubulure sert en outre de fenêtre à la chambre à combustion, afin de pouvoir suivre l'allure du feu dans l'intérieur : pour que les produits de la combustion ne s'échappent pas, œ tube est fermé en v par une petite vitre mastiquée en place à la glu marine. Cette vitre, placée au-dessous du niveau de l'eau, se compose de trois pièces : un disque de quartz accolé à un disque d'alun, en contact lui-même avec un disque de verre. Cette fenêtre forme un système athermane qui ne permet pas la sortie de la chaleur rayonnante.

Un petit miroir M, fig. 1 et 3, est implanté sur cette tubulure par sa virole pour réfléchir la lueur de la combustion dans une direction convenable pour l'observation.

La tubulure m', fig. 3, recoit le chalumeau apportant

le jet d'hydrogène H, le dard à oxygène D ou le bouchon F, suivant la nature de l'expérience. Ces trois pièces sont rodées dans cette tubulure et sont en outre enduites de caoutchouc sondu, ainsi que la partie conique du bouchon B. Pour que l'huile ne pénètre pas dans la chambre à combustion, on n'enduit que très-légèrement le dernier pourtour qui vient toucher la douille, et l'on essuie souvent les parties en contact.

De cette manière, l'appareil est clos hermétiquement.

Il nous reste à indiquer comment la chambre à combustion est reliée au couvercle du calorimètre à eau, et peut être maintenue plongée à des niveaux déterminés.

Il existe au centre du couvercle métallique du calorimètre une ouverture dont le but est de faciliter la manœuvre de la chambre à combustion. Les trois montants verticaux e'e', fig. 3, portent des échancrures qui se correspondent à un même niveau; ces montants passent contre la douille de l'ouverture centrale, et glissent chacun dans une coulisse c'c', fig. 2, destinée à les guider dans leur excursion verticale.

La chambre A devant être tantôt baignée jusqu'au niveau du couvercle, tantôt complétement immergée, il faut pouvoir arrêter les montants à deux positions déterminées de leur excursion verticale qui correspondent aux deux plans passant par les encoches de niveau.

A cet effet, la douille centrale est percée, dans chaque coulisse, d'une fente horizontale de 3 millimètres de long, qui livre passage à une goupille, laquelle peut se mouvoir dans un plan horizontal. Lorsque ces goupilles rencontrent les encoches des montants verticaux, elles fixent la position du système. Pour communiquer à ces goupilles le mouvement voulu, on les a fixées à une même portion d'anneau tet tournant à frottement doux autour de la douille saillante de la quantité nécessaire pour engager ou dégager les encoches des montants.

Comme il faut pouvoir opérer rapidement l'abaissement de la chambre A, chaque montant est encore traversé, à sa partie supérieure, par une pointe en saillie p qui vient butter contre la douille du couvercle; à ce moment, les encoches des montants correspondent exactement au plan des goupilles qui peuvent s'y engager par un simple petit mouvement de rotation imprimé à l'anneau.

Dispositions pour la combustion des gaz.

Pour la combustion des gaz par l'oxygène, celui-ci entre dans la chambre à combustion par le tube o, fig. 3.

On a eu soin de plonger préalablement la chambre sous l'eau.

Pour la combustion de l'hydrogène, le jet est allumé hors de l'appareil, puis introduit vivement dans la tubulure m'.

La vapeur d'eau qui se forme, se condense tout entière dans la chambre qui n'a pas besoin d'issue; en conséquence, le serpentin est fermé. La chambre A est pesée avant et après chaque opération, pour connaître le poids de l'eau formée.

Quand on brûle des gaz carburés et donnant naissance à des produits gazeux, on fait traverser à ces produits le serpentin S, fig. 1 et 3, qui est formé d'un tube de cuivre trèsmince, de 2 mètres de long, replié en hélice. Nous nous sommes assurés que cette longueur est plus que suffisante pour permettre aux gaz qui parcourent ce serpentin de céder leur chaleur à l'eau du vase, pour sortir ensuite en s'', à la température du bain. Ce serpentin porte à sa partie la plus déclive un petit vase s''' qui sert à recevoir l'eau ou les liquides qui pourraient se condenser et obstruer sa portion ascendante. Ce petit vase peut se dévisser pour en retirer le contenu. L'extrémité ascendante du serpentin est soudée en s'' au bout de tube s' formant bouchon, et où se trouve

soudée en même temps la branche descendante du serpentin. Le tout forme ainsi une seule pièce. Nous indiquerons plus tard ce que deviennent les produits qui s'échappent du serpentin.

Pour la combustion de l'hydrogène par le chlore formant de l'acide chlorhydrique, les deux gaz arrivent dans la chambre à combustion par une seule ouverture; ils y sont amenés séparés par un chalumeau c, fig. 10, formé par deux tubes concentriques, l'un central, en verre pour le chlore; l'autre enveloppant, en cuivre pour l'hydrogène. Ils sortent, sous forme de jets, par des orifices étroits situés au même niveau l. Le tube c amène le chlore, le tube h amène l'hydrogène, qui y débouche par un tube latéral h'; un petit cylindre en platine lp, enveloppant les chalumeaux à hydrogène et à chlore vers leurs extrémités, porte un fil auquel est suspendue une petite éponge de platine e, qui, demeurant incandescente, empêche l'extinction du jet de gaz enflammé dans l'intérieur de la chambre. Le petit cylindre de platine, laminé très-mince, lp, a pour but de provoquer le mélange des gaz avant la combustion. Le diamètre de ce petit cylindre est de 2 millimètres, et sa hauteur de 6.

Dispositions pour la combustion des liquides et des corps solides fusibles.

Liquides. — Lorsqu'on veut déterminer la combustion d'un liquide, on fixe au bouchon métallique B une virole à laquelle sont suspendus deux fils de platine qui portent la lampe L, fig. 3; cette virole s'ajuste à la façon d'une baïonnette. La lampe est en cuivre, d'une capacité intérieure de 2 centimètres cubes environ. Un porte-mèche en platine, percé d'un trou de o^m,0025 de diamètre, retient la mèche en amiante, qui porte le liquide à la flamme. Cette mèche fait d'autant moins saillie, que le liquide est plus combustible ou plus volatil, afin d'avoir toujours des combustions d'une durée à peu près égale.

L'espace libre au-dessus de la flamme est assez élevé pour que celle-ci n'atteigne pas le bouchon, ce qu'il faut éviter pour qu'il n'y ait pas de charbon déposé sur sa paroi froide, ce qui arriverait sans cette précaution dans la combustion des liquides très-carburés.

Dans ces combustions, l'oxygène entre par le tube o, et la tubulure latérale m' du bouchon est fermée par l'obturateur F, fig. 3.

La lampe est introduite allumée lorsque la chambre à combustion, pleine d'oxygène, est fixée, le couvercle affleurant l'eau; alors seulement on immerge complétement la chambre. L'emploi du serpentin sera nécessaire pour les liquides carburés, et en général pour tous ceux qui donnent des produits de combustion gazeux.

Corps gras solides. — Pour les corps gras solides, nous avons été obligés d'employer un godet métallique un peu large G, fig. 3, et une mèche très-courte; ce godet, pouvant contenir 2 grammes de substance environ, était aussi suspendu dans la capacité inférieure de la chambre et touchait l'eau par son fond seulement, pour ne le refroidir que juste assez pour empêcher son contenu de prendre feu ou de se volatiliser inutilement. La mèche d'amiante est appuyée au centre du godet contre un petit triangle de fils de platine, formant une sorte de bobèche centrale, reposant sur les bords du godet; de ce rebord partent deux fils de platine qui se lient à la virole qui fixe le godet au bouchon.

Pour l'expérience, on fond d'abord la substance dans le godet; on y porte la mèche d'amiante, et on laisse refroidir la matière avant d'allumer la mèche et d'introduire ce petit appareil dans la chambre à combustion.

Soufres de diverses espèces. — Le soufre est brûlé dans un petit creuset de porcelaine C, fig. 3, contenant 4 à 5 grammes de ce corps; le creuset est retenu dans un anneau suspendu à deux fils de platine fixés à la virole qui s'adapte

au bouchon. Cette combustion, qui a lieu sur toute la surface intérieure du creuset, exige des précautions particulières pour être complète, sans donner lieu à un entraînement de soufre en vapeur non brûlé.

A cet effet, il faut absolument que l'oxygène arrive par le bas de la chambre A, et tourbillonne autour du foyer. C'est dans ce but qu'un petit tube o' s'engage intérieurement dans le tube o; ce petit tube est courbé vers le bas pour laisser échapper le gaz horizontalement au fond du vase, et tangentiellement aux parois de la chambre. Le gaz circule alors autour de la flamme pour l'alimenter convenablement. Ce tube est figuré en place dans la chambre à combustion, bien qu'on puisse le retirer à volonté; néanmoins il est plus convenable de le laisser toujours en place dans les combustions où l'introduction de l'oxygène se fait par le tube o.

L'emploi de l'eau, pour refroidir intérieurement, serait nuisible dans le cas spécial de la combustion du soufre, tant à raison de la solubilité de l'acide sulfureux qu'à raison de la formation d'acide sulfurique qui aurait lieu inévitablement.

Le soufre est allumé au dehors, près de l'orifice de la chambre, au moyen d'une pointe de charbon rouge; on bouche ensuite vivement, et l'on descend l'appareil sous l'eau.

La quantité de soufre brûlé est accusée par la différence de poids du creuset contenant le soufre, avant et après l'ex-Périence.

Dispositions pour la combustion des corps solides fixes.

Charbons de diverses espèces. — La combustion des divers charbons exige d'abord une disposition générale, et ensuite des moyens particuliers pour chaque espèce de charbon, afin que la combustion soit complète et que les produits soient facilement dosés. Le charbon est contenu dans le foyer K, fig. 3, en forme de cartouche ou de cylindre mince en platine, de 50 millimètres de haut sur 17 millimètres de diamètre; le fond, qui sert de grille, est percé de trous. Cette cartouche porte à sa partie supérieure une virole fixée comme les autres au bouchon B.

L'oxygène, devant passer à travers le charbon, arrive par le tube latéral m' du bouchon au moyen du chalumeau D, fig. 3. Le tube o de la chambre à combustion devenant inutile est bouché.

Les produits de la combustion traversent le serpentin S. Voici comment on opère : après avoir rempli d'oxygène l'intérieur de la chambre à combustion, on retire le chalumeau D, et l'on fait tomber un fragment de charbon alumé, pesant de 4 à 5 milligrammes, à travers la douille m'; on remet aussitôt le chalumeau en place pour continuer à faire affluer l'oxygène. On juge de l'activité de la combustion par la lueur qui traverse la vitre et se réfléchit sur le miroir M. Cet allumage peut se faire sans que la chambre à combustion soit soulevée, puisque la tubulure m' a toujours son extrémité hors de l'eau.

Pour brûler des charbons de combustion difficile, on les tasse préalablement dans un tube de verre pour en former des cylindres de 30 millimètres de haut et 8^{mm}, 5 de diamètre que l'on place dans un petit cylindre de même dimension P, fig. 4, formé par un treillis très-serré de fils de platine très-fins. Ce petit panier, garni du cylindre de charbon réfractaire, était pesé, puis placé au centre de la cartouche; l'intervalle annulaire était garni de fragments de charbon de bois fortement calciné. Le charbon en expérience ayant été bien tassé, il n'était même pas nécessaire que tout fût brûlé pour la réussite de l'expérience; il suffisait de peser le panier après la combustion, avec ou sans résidu, pour connaître le poids du charbon brûlé. On verra plus bas comment on pouvait séparer l'esset dù à la combustion du charbon de bois, de l'esset produit par le charbon réelle-

ment en expérience, et qui, sans cet artifice, n'aurait pu être brûlé.

Lorsque nous avons procédé à la combustion du diamant, celui-ci, après sa pesée, était placé directement sur le charbon de bois contenu dans la cartouche, et, après la combustion, on extrayait des cendres les grains de diamant non consumés, dont le poids était soustrait du poids primitif.

Dispositions pour la calcination des corps modifiés par la chaleur.

Le creuset Q, fig. 4, en platine mince, que nous faconnions nous-mêmes, était couvert d'une feuille de platine légèrement concave.

Placé, comme le panier, au milieu du charbon, ce petit creuset nous a servi à la calcination du spath d'Islande et de l'arragonite.

Nous avons employé, dans d'autres cas, le creuset en platine R, fig. 4, plus large et moins haut, doublé à l'intérieur d'une pellicule de verre qu'on y a fait adhérer à l'aide de l'artifice suivant: on a maintenu le creuset chauffé à la lampe à émailleur; on a ensuite soufflé une boule mince en contact avec les parois du creuset; en chauffant suffisamment cette boule, elle finit par épouser la forme du creuset, et constitue un léger enduit vitreux. Cette précaution était nécessaire pour la calcination de l'oxyde d'argent par exemple, car l'argent fondu attaque le platine.

Le petit vase en platine T, fig. 4, sert à la distillation et à la combustion des matières organiques; à cet effet, le couvercle, en forme de cheminée, amène les produits volatils de la décomposition au-dessus de la cartouche, afin de les rabattre ensuite dans le foyer. Cette cheminée se dévisse, afin de pouvoir introduire la substance dans le vase, puis ensuite extraire les résidus fixes.

L'appareil représenté, fig. 5, peut être appliqué au cas où l'on se propose de séparer les éléments d'un composé gazeux dissociables par l'action de la chalcur seule. Il nous a servi pour la seule expérience de la décomposition du protoxyde d'azote, et sera décrit à l'occasion des expériences spéciales dont ce gaz a été l'objet.

Appareils pour la production des gaz et pour leur emploi.

Des gazomètres. — Le gazomètre g, fig. 7, qui fournit l'oxygène nécessaire à la combustion, est un grand flacon en verre, d'une capacité de 25 litres, à large goulot, qui reçoit un bouchon mastiqué à la glu marine, et livrant passage à trois tubes. Le premier de ces tubes o⁵ est destiné à l'entrée du gaz, le second o⁶ à sa sortie; le troisième enfin reçoit l'eau qui s'écoule d'un vase supérieur, eau destinée à déplacer le gaz. Au bas du flacon servant de gazomètre, est une tubulure garnie d'un robinet qui sert à l'évacuation de l'eau lorsqu'on fait arriver le gaz.

Pour que l'écoulement du gaz soit continu et ait lieu sous une pression constante pendant la durée de l'expérience, le gaz est déplacé par l'eau qui s'écoule d'un vase de Mariotte m, plus élevé et de même capacité que le précédent.

L'eau qui sert à déplacer l'oxygène a été préalablement bouillie, afin de la purger d'air.

Pour les combustions qui exigent de l'oxygène sec, le gaz passe dans un petit flacon b contenant de l'acide sulfurique; la fréquence des bulles indique à l'œil la rapidité de l'écoulement. De ce vase, le gaz passe dans des tubes t à potasse rougie et à ponce imprégnée d'acide sulfurique; enfin traverse un petit robinet o^7 à aiguille et à cadran divisé pour régler la dépense du gaz.

D'après ce que l'un de nous a fait connaître, relativement à la dessiccation des gaz, cette suite d'appareils était plus que suffisante pour nous garantir l'absence de toute vapeur aqueuse. Dans le cas où le gaz devait être saturé d'humidité, on le faisait simplement passer à travers un acon contenant de l'eau, asin de juger approximativement e la vitesse de l'écoulement; le gaz se rendait ensuite vers e robinet régulateur.

On voit sur la Pl. III, fig. 7, derrière le premier flacon, ervant de gazomètre, un second flacon absolument pareil u premier; il sert à contenir les gaz destinés à être brûlés, t qui peuvent être recueillis sur l'eau. Ils sont conduits au ec à combustion, en traversant, lorsque la dessiccation st nécessaire, des tubes disposés en conséquence.

Lorsqu'il s'agit de la combustion de l'hydrogène, on peut acilement produire le gaz au fur et à mesure qu'on le prûle. On n'a par conséquent pas besoin de gazomètre; seulement, pour avoir une pression constante, on adapte à l'une des tubulures du flacon producteur du gaz, fig. 8, un tube recourbé t, plongeant d'une quantité constante dans un liquide (de l'eau par exemple) contenu dans une éprouvette e. On entretient le dégagement d'hydrogène dans le flacon de telle façon que le gaz sorte toujours un peu ous forme de bulles, par le tube qui plonge dans l'éprouette, en même temps qu'il se rend à travers les tubes à essiccation dans le vase où s'opère sa combustion par l'oxybe. Lorsque le robinet régulateur est fermé, ce système reme une espèce de soupape hydraulique, qui empêche la entrée de l'air.

La fig. 7, qui représente l'ensemble des appareils, ontre la formation de l'oxygène en O, sa réception dans gazomètre réservoir R, d'où il passe dans un gazomètre gulateur g, en traversant d'abord, bulle à bulle, un fla-intermédiaire b' rempli d'eau. Ce flacon b' est muni un tube de sûreté qui sert en même temps de manomètre gazomètre.

L'oxygène qui n'a pas été brûlé, aïnsi que les gaz non bsorbés, peuvent se rendre, en P, sur la cuve pneumaque pour être utilisés ou examinés chimiquement, s'îl est técessaire. Quant aux gaz qui n'auraient pu être recueillis sur l'eau, ne pouvant employer des gazomètres à mercure, à cause de leur volume, nous avons songé à nous servir de sacs en caoutchouc ou en tissu imperméable, sous forme de coussins. La fig. 9, qui représente une coupe perspective, fait voir que les gaz peuvent entrer par un tube à l'un des angles de ce coussin, et sortir par l'angle opposé. Pour avoir un écoulement régulier, ce coussin est pressé entre deux planches, dont l'une supérieure se relie avec une troisième qui supporte la charge destinée à produire la pression sur le coussin, lequel repose au fond d'une caisse en bois de chêne.

Comme on le voit, ce système peut tenir lieu d'un gazomètre à mercure, que nous ne pouvions songer à installer.

Détails divers sur le mode d'expérimentation à l'aide du calorimètre à eau. Disposition des appareils de précision pour assurer les données numériques.

Maintenant que nous connaissons l'appareil dans son ensemble, nous allons aborder les détails des moyens employés pour assurer la rectitude des données expérimentales. Nous commencerons par l'évaluation des températures; nous parlerons ensuite de la mesure du temps et des pesées.

Agitateur mécanique. — Pour que le thermomètre donne le plus exactement possible la température de la masse du liquide du calorimètre, il est absolument nécessaire d'agiter l'eau. Nous ajouterons quelques détails pour compléter ce que nous avons dit de l'agitateur.

Celui-ci, chargé de brasser le liquide, se compose de deux disques en cuivre mince découpés, afin de pouvoir librement passer le long du serpentin et du thermomètre; ces disques sont soudés à deux tubes creux en cuivre, qui se terminent chacun, à la sortie du vasc, par une baguette

en bois, afin de limiter la masse de cuivre à la partie qui doit seule recevoir le contact de l'eau. Ces deux baguettes i, comme le fait voir la fig. 6, sont reliées entre elles, à leur sommet, par une traverse en cuivre t qui, par son milieu, se trouve agrafée, au moyen d'un petit boulon, à l'une des extrémités d'un levier mobile autour d'un axe x, fig.7. L'autre extrémité de ce levier est soulevée ou abaissée par une bielle dont le mouvement est déterminé par un excentrique. Le mouvement de rotation est communiqué à cet excentrique par un système d'engrenage, muni d'un volant, et par un poids moteur, comme dans un tourne-broche. Le remontage de ce poids se fait à peu près de la même manière que dans les compteurs astronomiques, pour ne pas interrompre le mouvement.

L'étendue des pulsations verticales de l'agitateur était de 3 centimètres environ; il y avait cent quarante excursions par minute: l'agitation du liquide était tellement complète, qu'après quatre ou cinq excursions, toute la masse du liquide, ainsi que le thermomètre lui-même, étaient en équilibre de température.

Thermomètre et cathétomètre. — Le thermomètre du calorimètre porte 32 degrés, à partir du zéro; chaque degré a plus de 8 millimètres de long; le réservoir est situé à la hauteur de la chambre à combustion.

Un autre thermomètre servait à donner la température de l'eau du vase enveloppant. On entretenait cette température sensiblement égale à celle du laboratoire indiquée par un thermomètre suspendu dans l'air, à côté des appareils.

Ces thermomètres, que nous avons construits nous-mêmes, ont été souvent comparés entre eux et avec un excellent étalon construit et vérifié également par nous.

Rappelons comment sont suspendus les thermomètres, et entrons à cet égard dans quelques détails.

Le support des thermomètres et du calorimètre, représenté en perspective, fig. 6 et 7, se compose, fig. 6, de deux planches triangulaires horizontales hh en cuivre épais. Ces planches sont reliées entre elles, à leurs angles, par trois fortes colonnes cylindriques verticales cc. La planche inférieure, portée sur trois vis calantes vv, est destinée à recevoir le calorimètre; la planche supérieure est percée de trous ronds r à diverses distances de son milieu. C'est dans ces trous que s'engagent les bouchons de liége qui retiennent le bout supérieur de chacun des trois thermonètres.

Il s'agit de maintenir l'invariabilité de position du thermomètre du calorimètre, afin que les mêmes divisions du thermomètre et du cathétomètre ne cessent pas de se correspondre pendant toute la durée d'une expérience. A cet effet, les trous du support rr, dans lesquels s'engagent les bouchons que traversent les tiges des thermomètres, sont recouverts d'une espèce de pont ou d'arrêt métallique, contre lequel l'extrémité de la tige vient butter. Après s'être assuré de la verticalité de la tige thermométrique, qui s'appuie sur une traverse horizontale en bois b, fixée à deux colonnes du support, on maintient la tige contre la traverse échancrée au moyen d'un demi-collier métallique à charnière. On constate l'invariabilité de position du thermomètre en s'assurant qu'un point de repère, visé sur la tige, correspond toujours à la même division du cathétomètre.

La lecture du thermomètre du bain se fait au moyen du cathétomètre. La règle de celui-ci est divisée en millimètres. Le chariot qui porte la lunette a un vernier qui donne le ½ de millimètre.

Nous nous sommes servis, dans la seconde période de nos recherches, d'un cathétomètre disposé par l'un de nous, et présenté à l'Académie. Cet instrument est figuré sur le plan; il possède une stabilité qui nous a été bien précieuse, forcés que nous étions d'opérer à proximité d'une rue ébranlée par de lourds attelages. Ce nouveau cathéto-

mètre portait un vernier donnant le 100 de millimètre, lu au moyen d'une loupe fixée à ce vernier, et qui permettait d'apprécier le 100 de millimètre.

Le cathétomètre, ainsi que le trépied qui porte le calorimètre, était posé sur une table en pierre T, fig. 7, supportée par un dé en maçonnerie. Ce système permet ainsi une invariabilité presque absolue entre les divisions marquées sur le cathétomètre comparées à celles gravées sur la tige des thermomètres. Pendant nos trois années d'observation, les plus grandes variations n'ont été que de ½ de millimètre au plus. Cette invariabilité est très-commode, parce qu'elle permet de contrôler les lectures des repères, et de dresser un tableau établissant la correspondance de chaque division de la tige du thermomètre calorimétrique avec les divisions du cathétomètre.

Comme il n'est pas toujours possible de voir, avec le cathétomètre, les chiffres des degrés du thermomètre sur lequel vise la lunette, on a employé une bande de papier, divisée et chiffrée avec soin comme le thermomètre, et collée le long d'un tube de verre r, fig. 7, engagé verticalement sur un pied, et à une distance telle du cathétomètre, qu'une pointe fixée au chariot de ce cathétomètre pouvait raser ces divisions pendant le mouvement de la lunette dirigée sur le thermomètre. Il y avait à peu près correspondance entre les divisions.

Ce moyen, bien simple comme contrôle, nous a rendu d'excellents services, en nous garantissant des fausses lectures. Les expérimentateurs savent combien, malgré tous les soins et toute l'aptitude possible, on est encore sujet à faire des erreurs de lecture; on ne saurait donc s'entourer de soins trop multipliés.

Les traits sur le thermomètre, ainsi que le sommet du mercure, souvent peu visibles par l'esset d'un faux jour, peuvent être éclairés parsaitement.

Pour cela, on colle une bande étroite de papier blanc le

long de la tige, du coté opposé aux divisions, et une autre bande étroite de papier noir sur cette même tige, mais du côté d'où vient le faux jour. Nous projetions sur la division à lire soit la lumière du ciel pendant le jour, soit celle d'une bougie pendant la nuit. Il suffisait pour cela de fixer, à la cire molle, un bout de miroir étamé contre la lunette du cathétomètre, sous une inclinaison convenable. On dirigeait ainsi la lumière réfléchie sur la tige du thermomètre qui la renvoyait dans la lunette. Après le coucher du soleil, une bougie, placée dans une gaîne à ressort fixée à une hauteur convenable contre le chariot de la lunette, éclairait parfaitement les points dont nous devions faire la lecture.

Comme les fractions de degré du thermomètre, prises au cathétomètre, étaient lues en millimètres, nous prenions la distance en millimètres entre le point visé et le trait le plus voisin sur le thermomètre; cette valeur était ajoutée au chiffre du degré pris pour repère, quand le trait se trouvait au-dessous; elle était retranchée dans le cas contraire.

Étude de la loi de réchauffement et de refroidissement.

Au début de nos recherches, nous procédions de la facon suivante : avant et après chaque expérience, on suivait au cathétomètre les variations du thermomètre dues au réchaussement d'abord, puisque l'eau du bain était prise à une température de 4 ou 5 degrés, inférieure à la température ambiante donnée par le thermomètre plongé dans la ceinture d'eau extérieure. On opérait d'une manière analogue pour observer le refroidissement, car le bain calorimétrique s'élevait, après l'expérience, de cette même quantité de 4 ou 5 degrés au-dessus de la température ambiante.

Mais nous allons voir qu'on peut, à la rigueur; se dis-

penser de recourir à cette méthode de compensation, déjà employée par les physiciens.

Dans la suite de nos recherches, pour opérer plus rapidement, nous avons fini par supprimer l'étude du réchauffement avant, et celle du refroidissement après la combustion, c'est-à-dire après le maximum. Mais il a fallu pour cela une étude préliminaire; car la quantité dont la masse du calorimètre s'échauffe au contact de l'air ambiant, immédiatement avant la combustion, et celle dont elle se refroidit immédiatement après le maximum, nous étaient nécessaires pour établir les corrections pendant la combustion. Nous avons donc étudié la marche du réchauffement de notre appareil dans des conditions variées.

Ayant d'abord abaissé la température du bain de 8 degrés au-dessous de la température ambiante, qu'indiquait le thermomètre de l'enveloppe, nous avons vu, 1° que la marche du réchaussement était si lente, que la valeur de ce réchaussement, pendant l'unité de temps, pouvait être considérée comme parsaitement constante, et cela pendant au moins une heure, dans les limites de lecture permise au cathétomètre, et à plus forte raison pour le peu de temps qui est nécessaire à nos expériences de combustion; 2° que cette quantité était exactement proportionnelle à l'excès des températures indiquées par les deux thermomètres. D'après les soins particuliers apportés dans les dispositions de notre appareil, on voit que la loi de Newton est applicable pour des dissérences de température qui peuvent s'élever jusqu'à 8 et même 10 degrés.

Nous avons pareillement constaté par l'expérience que le refroidissement suit une marche exactement semblable, ce qui devait être d'ailleurs.

Nous donnons la loi pour divers excès de température entre les deux thermomètres, dans le tableau suivant, où l'on s'est borné (colonnes 2 et 3) à relever, sur dix-sept expériences, les indications initiales et finales du thermomètre du bain calorimétrique et de la ceinture d'eau cnveloppante, prise pour température ambiante. La différence entre les deux températures est inscrite dans la quatrième colonne. La cinquième colonne contient les variations correspondant à 1 minute de temps. Ces variations sont exprimées en unités du cathétomètre, c'est-à-dire en fractions de millimètre.

| NUMÉROS. | THERMOMÈT. du bain. | THERMOMÈT. de l'enveloppe. | DIFFÉRENCES | VARIATION en 1 minute. |
|----------|---------------------------|----------------------------------|--------------|------------------------------|
| ı | 13,1 | 17,6 17,6 | 4°,5 4,0 | mm 0,070 0,070 |
| 2 | 13,9 25,6 | 17,5 | 3,6 8,0 | o,065 o,135 |
| 3 | 12,9 24,5 | 17,8 | 4,9 6,7 | ი,იენ ი,105 |
| 4 | 14,3 | 18,5 18,5 | 4,2 6,9 | o,ი85 o,oga |
| 5 | 11,0 | 19,0 19,0 | 5,0 5,3 | 0,100 |
| 6 | 17,6 | 19,3 19,4 | 4,7 | 0,035 0,060 |
| 7 | 13,3 | 17,5 | 4,2 4,6 | 0,070 |
| 8 | 11,0 | 15,4 15,4 | 4,4 6,8 | 0,070 |
| 9 | 11,7 | 15,7 | 4,0 4,5 | 0,072 |
| 10 | 14,7 | 17,5 | 2,8 0,4 | 0,032 0,003 |
| 11 | 13,6 | 17,4 | 3,8 | 0,051 |
| 12 | 13,1 | 17,7 | 4,6 5,5 . | 0,084 |
| 13 | 10,9 | 14,8 | 3,9 4,3 | 0,079 0,056 |
| 14 | 12,3 | 15,5 | 3,2 5,0 | 0,055 0,080 |
| 15 | 15,1 | 15,3 | 0,2 | 0,011 |
| 16 | 11,9 | 15,0 | 3,1 5,5 | 0,052 |
| 17 | 9.7 | 13,8 | 4,1 | 0,075 0,132 |
| | Sommes | | 153,2 | 2,525 |

our avoir la moyenne de ces variations pendant i mi, pour un excès de i degré, nous avons fait la somme outes les différences entre les deux températures: cette me est de 153°, 2; puis la somme de toutes les variations rites à la cinquième colonne, qui est de 2^{mm}, 525. En sant cette dernière quantité par la somme des diffées de température, on aura

$$\frac{2,525}{153,2} = o^{mm}$$
,016482 pour variation moyenne.

ous donnons en millimètres, dans le tableau suivant, ongueurs de chacun des degrés du thermomètre du bain rimétrique pour trouver la longueur moyenne du deafin de convertir en fraction de degré la variation imée en millimètres. La longueur moyenne du degré espondant à la partie de la tige sur laquelle se faisaient dinaire nos lectures, est, comme on le voit, 8^{mm}, 1491.

| LONGUEUR DE 1 | DEGRÉ. |
|--|--|
| 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 Somme | mm 8,2553 8,2553 8,1958 8,1958 8,0751 8,0751 8,0751 8,0586 8,0586 8,1226 8,1226 8,1226 8,1775 8,1775 8,1775 8,1958 8,1958 |

Si nous voulons actuellement convertir en degré la variation moyenne en 1'=0^{mm}, 016482, nous n'aurons qu'à diviser ce nombre par la longueur moyenne du degré. Nous aurons

$$\frac{o^{mm}, o \cdot 16482}{8^{mm}, 1401} = o^{\circ}, oo20225, \text{ soit } o^{\circ}, oo2.$$

Notre bain calorimétrique ne varie donc que de 0°,002 par minute et par degré de différence entre la température ambiante, qui est celle de la ceinture d'eau, et celle du bain. C'est cette valeur 0°,002 que nous employons depuis longtemps pour corriger les variations dues à la température ambiante.

Le tableau suivant donne cette valeur pour des dissérences de température comprises entre 1 et 10 degrés.

| DIFFÉRENCES de | VARIATIONS | | | | | | | | | |
|--|-----------------|------------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| température entre le bain et l'enveloppe. | En millimètres. | En degrés. | | | | | | | | |
| , 0 | mm 0,0165 | 0,0020 | | | | | | | | |
| 2 | 0,0310 | 0,0040 | | | | | | | | |
| 3 | 0,0504 | 0,0060 | | | | | | | | |
| 4 | 0,0679 | 0,0081 | | | | | | | | |
| 5 | 0,0844 | 1010,0 | | | | | | | | |
| . 6 | 0,1009 | 0,0121 | | | | | | | | |
| 7 | 0,1174 | 0,0142 | | | | | | | | |
| 8 | 0,1359 | 0,0162 | | | | | | | | |
| 9 | 0,1524 | 0,0182 | | | | | | | | |
| 10 | 0,1650 | 0,0202 | | | | | | | | |

Pour justifier cette variation moyenne, nous allons chercher à déterminer par le calcul la température ambiante avec les éléments de l'expérience que nous donnons plus loin comme type de calcul, afin de reconnaître s'il y a concidence avec la température effectivement observée.

Nous n'aurons qu'à chercher, d'après la Table, le nombre de degrés qui correspond à la variation observée.

Dans cette expérience, la variation omm, 052 par miute, observée pour le réchaussement au commencement e l'expérience, répond, suivant la Table, à une différence 30,1 entre la température du bain et celle de l'enveloppe. r la température du bain a été, au commencement de la mbustion, 11°, 87. Si l'on y ajoute les 3°,1, on a 14°,97 ur température ambiante, qui représente bien la lecture servée, savoir 15 degrés; car l'approximation, à la lecture ce thermomètre, n'était que le 1 de degré. A la fin de la mbustion, la variation était de omm, 095, qui corresponit, suivant la Table, à 50,6 de différence entre le bain l'enveloppe; cette quantité, retranchée de la tempérare finale $20^{\circ}, 55$, donne $20^{\circ}, 55 - 5^{\circ}, 6 = 14^{\circ}, 95$ pour tte même température ambiante. Or la lecture directe donné 15°, o, ce qui justifie pleinement cette valeur ovenne.

Il suit de là que, connaissant la température de l'enveppe et les deux températures, initiale et finale, on peut, moyen des différences 3°, 1 dans la première partie, et ',6 dans la seconde partie, trouver le réchauffement présenté par omm, 052 au commencement, et le refroidisment par omm, 095 à la fin, et par conséquent se dispenser faire chaque fois ces déterminations expérimentalement. ¹ évite ainsi un travail fastidieux pendant quinze minutes ant et quinze minutes après chaque opération, ce qui met de recommencer presque immédiatement une noule combustion. C'est ainsi que nous opérons maintenant, que nous continuerons à opérer, à moins que des cirestances particulières ne nous obligent à faire autrement. D'après l'exacte concordance entre les deux évaluations la température ambiante, on voit que, si par accident, rant le cours d'une expérience, on venait à être privé thermomètre de l'enveloppe, il suffirait d'étudier le reidissement, immédiatement après la combustion, penat dix ou quinze minutes, pour trouver l'indication

nécessaire, d'après la marche du thermomètre du bain sculement. Nous insistons sur ces considérations parce qu'elles nous ont été utiles dans certains cas, ne fût-ce que pour servir de comparaison entre les deux thermomètres, sansles déranger de leur place pour les mettre dans un même bain.

Mesure du temps. — La mesure du temps avait lieu à l'aide d'un chronomètre à pointage de Breguet.

Des pesées. — Les pesées ont lieu, toutes les fois que cela est possible, sur les produits de la combustion, et non sur la matière à brûler. Nous attachons une grande importance à ce principe nouveau auquel nous sommes presque toujours restés fidèles. On gagne par là beaucoup en exactitude, surtout quand les produits à brûler sont gazeux, parce qu'on évite les difficultés du jaugeage. En outre, on a l'avantage de déterminer des poids plus forts. Ainsi, en pesant l'acide carbonique provenant de la combustion pour en déduire le charbon brûlé, on évalue un poids qui est presque quadruple de celui qui appartiendrait au charbon pesé directement. Dans les déterminations des carbures d'hydrogène et des matières organiques, nous dosions seulement l'acide carbonique formé, et nous déduisions de cette donnée la quantité de matière brûlée, connaissant la formule chimique de la substance.

Dans nos calculs, nous avons adopté les équivalents rapportés à l'hydrogène pris pour unité; les calculs en deviennent plus simples. Pour les substances dont il s'agit dans la première partie de notre travail, ces nombres sont d'ailleurs des multiples de l'hydrogène par un nombre entier peu élevé, ainsi que l'a démontré M. Dumas.

La balance de Fortin, qui nous servait, se trouvait dans le laboratoire, près de nos appareils, et par conséquent dans les mêmes circonstances de température. Chargée de 1 kilogramme dans chaque plateau, elle trébuchait au milligramme. La sensibilité et la régularité des pesées avaient surtout lieu lorsque les plateaux étaient chargés de 300 grammes environ. Nous avons toujours tâché de réaliser ce poids.

Nous avions, dès notre début vérifié l'exactitude de tous nos poids, contrôlés par Fortin; car nous avions ajusté de nouveau toute la série, depuis le kilogramme jusqu'au milligramme. Cette précaution était indispensable. Il nous importait d'avoir des poids bien étalonnés sur le kilogramme type et ses sous-multiples, puisque nos expériences sont rapportées à l'unité de poids, au gramme.

Dans les pesées, pour éviter l'effet variable de la perte de poids dans l'air, nous avons eu soin de garnir le plateau des tares, d'appareils cubant sensiblement le volume des appareils en expérience, placés dans l'autre plateau, et de plus ayant la même forme et à peu près le même poids. On faisait la double pesée par substitution, c'est-à-dire qu'on équilibrait la balance avec un poids un peu plus fort que ne devait comporter l'accroissement de poids des appareils. Après l'expérience, les poids soustraits au plateau qui portait les appareils donnaient le poids des substances à déterminer.

Nous répétons que l'unité que nous avons adoptée est celle adoptée par tous les physiciens, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 gramme d'eau de 1 degré, et que l'on appelle unité de chaleur ou calorie. Nous ne garantissons les résultats qu'entre les limites de 10 à 25 degrés, limites entre lesquelles nos expériences ont été faites, et pour lesquelles on peut admettre que la chaleur spécifique de l'eau reste sensiblement constante.

E étant le poids de la masse d'eau échaussée, exprimée en grammes, T le nombre de degrés centigrades dont elle s'est échaussée, on aura pour C, exprimant la chaleur de combustion,

$$C = \frac{TE}{P}$$

Calculs et corrections d'une expérience.

Rappelons que les données principales des expériences sont :

- 1°. Le poids du corps brûlé, soit évalué directement, soit déduit d'un produit défini de sa combustion;
- 2°. Le poids de la masse d'eau qui recueille la chaleur totale provenant de la combustion;
- 3°. L'évaluation de la masse des pièces de nature différente qui participent à l'échauffement, masse qui doit être transformée par le calcul en une quantité d'eau équivalente, la chaleur spécifique de leur substance étant connue;
- 4°. L'élévation de la température de l'eau du bain, accusée par les indications du thermomètre à mercure dans des limites convenables;
- 5°. Les variations de la température de l'eau, observées dans leurs rapports avec la mesure du temps.

Nous transcrivons ci-après tous les éléments numériques et les calculs d'une expérience de combustion du charbon de bois.

L'appareil offrait exactement la disposition représentée Pl. III, fig. 7.

Voici le tableau des calculs :

(387)
eau des données expérimentales et des calculs d'une expérience.

| | | THERMOMETRES | | | | |
|------------|--------------|-----------------------------|-----------------------|---------------|--------------|--|
| TEMPS . | | | | DU BAIN. | | |
| :5. | Différences. | DE LA CEINTURE D'EAU. | Repères et degrés. | Cathétomètre. | DIPPÉRENCES. | |
| 0 | m s 5. o | 150 | | mm 115,77 | mm 0,25 | |
| 0 | 5. o | | <i>,</i> | 116,02 | | |
| 0 | 3. 0 | | | 116,29 | 0,27 | |
| o | | 15 | | 116,42 | Allumé. | |
| 10 | 1.10 | A | 120 | 117,52 | | |
| 5o | 1.40 | 1 | 13 | " | | |
| 35 | 1.45 | B | 14 | ,, | | |
| 10 | 1.35 |) 15 | 15 | ,, | | |
| 5 o | 1.40 | 15 | 16 | ,, | | |
| 25 | 4.35 | B' . | 17 | , , | | |
| 5 | 1.,40 | | 18 | . " | | |
| 45 | 1.40 | / I | 19 | , , | | |
| 0 | 2.15 | A' | 20 | 182,42 | | |
| о. О | 1. 0 | D | l | | Éteint. | |
| . 0 | 2. 0 | 15 | | 186,90 | Maximum. | |
| | 5. o | 13 | | 186,45 | 0,45 | |
| 0 | 5. o | | , | 1 | 0,48 | |
| . 0 | 5. o | | | 185,97 | 0,47 | |
| . 0 | | 15 | | 185,50 | | |

[Suite.]

Tableau des données expérimentales, etc.

CORRECTION DE T APPORTÉE PAR LA TEMPÉRATURE AMBIANTE.

```
Partie A. Réchaussement, pendant 1m. 10s ou
                                                                                                                                         1m,17
De 11°,87 à 15°... 3°,13 .....
                                                                                                00,00626
Pendant 1m, 17.....
                                                                                                0.00626 \times 1.17
                                                                                          =0.00732 correct. nég.
Partie B. Réchauffement, pendant
De 12° à 15°..... 3°.......
                                                                                                 00,00600
Pendant 5<sup>m</sup>.....
                                                                                                0.00600 \times 5
                                                                                          =0.03000
Divisé par 2.... = 0,01500 négative.
Partie B'. Refroidissement, pendant 6^{m}.35^{s} = 6.58
De 15 à 19°.... 4°......
                                                                                                 0.00810
Pendant 6<sup>m</sup>.58.....
                                                                                                 0,00810 \times 6,58
                                                                                           =0.05330
Divisé par 2 	cdots 	
Partie A'. Refroidissem., pendant 2m.15s = 2,25
De 15^{\circ} à 19^{\circ},5... 4^{\circ},5... 0^{\circ},00011
Pendant 2^{m}, 25..... 0,00011 × 2,25
                                                                                          =0,02051 positive.
Partie D. Refroidissement, pendant
De 15^{\circ} à 20^{\circ},55... 5^{\circ},55...
                                                                                                0,01121
Pendant 3<sup>m</sup>.....
                                                                                                 0,01121 \times 3
                                                                                          =0,03363 positive.
                                0°,00732
                                                                                      B'....
Λ....
                                                                                                                         0,02665
                                 0,01500
                                                                                     A' . . . . . .
                                                                                                                        0,02051
                                 0,02232
                                                                                     \mathbf{D}.....
                                                                                                                         0,03363
                                                                                                               + 0.08079
                                                                                                               -0.02232
                                               Correction + 0.05847
```

[Suite.]

Tableau des données expérimentales, etc.

| APPAREILS ABSORBANTS. | | | |
|--|--|--|--|
| Pesée de l'acide carbonique provenant de la combustion directe, et calcul du poids total du charbon en expérience. | Pesée de l'acide carbonique provenant de l'oxyde de carbone, et calcul de la chaleur qu'aurait produite ce dernier. | | |
| Tare | Tare | | |
| CO ² dú à CO brûlé. + 1,128 CO ² total 9,023 log 9,023 0,9553510 log ⁹ / ₂₁ 1,4357285 | log 1,128 0,0523091 log ''/33 7,8037053 log 2403 3,3806996 | | |
| P = 2,46082 0,3910795 | 1724 ^{cal} ,7 | | |
| темре́я | ATURES | | |
| Initiale. | Finale. | | |
| Allumage | 20 ^e degré | | |
| | log 4,48 0,6512780 | | |
| log entre 11 et 12º 7.0864080 | logentre 20 et 21° 7.0873785 | | |
| $\log \frac{1}{8,1958} \text{ entre 11 et 12}^{\circ} \text{ T,0864080}$ $1^{-1},10 = 0^{\circ},1342 \text{ 1,1278007}$ | $8,1775$ $4^{\text{mm}},48 = 0^{\circ},5478$ $7,7386565$ | | |
| | | | |

Tubleau des données expérimentales, etc.

| RÉCAPITULATION. |
|---|
| T = 8°,74°047 log = 0,9415462 E eau 20798°,3605 log = 3,3179307 |
| Unités de chaleur recueillies $\log = 4,2594769$ 18175,1 Unités de chaleur calculées d'après la combustion de CO. 1724,7 |
| Unités de chaleur totales 19699,8 |
| Unités de chaleur log 19899,8 4,2988488 P poids du charbon. log 257,46080,3910795 C = 8086,7 3,9077693 |

Détail des opérations inscrites au précédent tableau.

On allume le charbon à $3^h 2^m$; à ce moment, le cathétomètre, visant au sommet du mercure, indiquait 116^{mm} , 42 à son vernier; on a pris pour repère le trait du douzième degré, qui correspond à 117^{mm} , 52 du vernier; par conséquent la distance du mercure, au-dessous du trait, est de $117,52-116,42=1^{mm}$, 10.

Or, la distance du onzième trait au douzième est de 8^{mm}, 1958.

On a donc pour ce point $\frac{1,10}{8,1958} = 0^{\circ}$, 1342, qu'on doit soustraire de 12 degrés, pris pour repère; il reste 12° — 0,1342=11°,8658, qui est la température initiale.

La température finale maximum ne correspond pas au moment de l'extinction; on la détermine en saisissant le moment où l'on s'aperçoit que le ménisque de la colonne mercurielle se dispose à baisser, ce qui se reconnaît au changement de reflet de ce ménisque; ce moment est arrivé dans cette expérience 2 minutes après l'extinction, ou à 3^h 20^m, soit 18 minutes après l'allumage : à ce moment, le cathétomètre donnait le niveau du mercure à

 186^{mm} , 90; le repère était le vingtième degré, qui se trouve à 182^{mm} , 42; la quantité qu'il faut ajouter dans ce cas est 186, 90 — 182, $42 = 4^{mm}$, 48; la longueur du vingtième degré = 8^{mm} , 1775; on a donc $\frac{4.48}{8,1775} = 0^{\circ}$, 5478, qui, ajouté à 20 degrés, donne 20°, 5478 pour température finale.

Le nombre de degrés parcourus par le thermomètre est donc de 20°, 5478 — 11°, 8658 = 8°, 6820. Ce nombre serait la vraie température, si la combustion avait été régulière depuis le commencement jusqu'à la fin, et si le refroidissement après eût été égal au réchaussement, avant de commencer.

L'expérience ne s'offrant presque jamais avec ces heureuses conditions, il faut appliquer au nombre obtenu une correction plus ou moins forte.

Pour établir cette correction, qui répose sur les valeurs du réchauffement et du refroidissement, appliquées aux diverses époques de l'expérience, nous allons donner ici la méthode employée dans la suite de nos recherches.

Nous avons toujours partagé la durée de la combustion, quelque irrégulière qu'elle fût, en plusieurs phases telles, que la combustion pût être supposée régulière pendant la lurée de chacune de ces phases.

Ainsi, la durée de la présente expérience a été partagée en quatre intervalles, chacun à peu près régulier.

Le premier A est pris depuis le commencement de la combustion jusqu'au moment où sa marche est régulière; l' à duré de 2 minutes à 3^m 10^s, c'est-à-dire 1^m 10^s, ou, en *Primant la fracțion de minute en décimales, 1^m,17.

Pour connaître la variation correspondant à cet écart de température ambiante, nous rappellerons que la tempéature initiale est 11°, 87; qu'à 12 degrés, la marche était égulière; que c'est particulièrement au commencement ue la grande différence de marche a eu lieu, et par con-

séquent nous prendrons la température initiale 11°,87 comme température moyenne pendant cette variation. Or, de 11°,87 jusqu'à la température ambiante 15 degrés, il y a 3°, 13.

Si du tableau donné antérieurement nous déduisons la variation correspondant à cette différence de température, nous trouverons qu'à 3°, 13 correspond une variation 0°, 00626 en 1 minute; donc pour les 1^m, 17 de durée, on a 0°, 00626 × 1,17 = 0°, 00732. Cette petite fraction de degré est à soustraire de l'élévation de température trouvée, puisque c'est de la chaleur en plus provenant de l'enveloppe qui était plus chaude que le bain.

Le deuxième intervalle BB', pendant lequel la combustion a été régulière (comme le fait voir l'égalité de la différence des temps, correspondant au passage de chaque degré du thermomètre), a donné depuis 3^m 10^s, passage du douzième degré, jusqu'à 14^m 45°, passage du dix-neuvième degré, e'est-à-dire pendant 11^m 35^s, une élévation de température de 7 degrés. C'est dans ce deuxième intervalle que le bain est arrivé à la même température que l'enveloppe; cette coïncidence a eu lieu à 8^m 10^s. Les deux thermomètres indiquaient 15 degrés à ce moment. Ainsi, le bain n'était ni réchauffé ni refroidi par la température ambiante; ce point partage nécessairement en deux ce second intervalle; car de 3^m 10^s jusqu'à 8^m 10^s, c'est-à-dire pendant 5 minutes, le bain s'est réchauffé, tandis que de 8^m 10^s à 14^m 45^s, c'està-dire pendant 6^m 35^s, il s'est refroidi sous l'influence de la température ambiante.

Dans la première partie B de l'intervalle BB', la dissérence entre les deux thermomètres étant de 15—12 degrés, c'est-à-dire 3 degrés, nous avons pour cette dissérence, d'après la Table, 0°, 0060 par minute; mais comme cette variation est devenue nulle à la sin, et que la marche a été régulière, nous n'en prendrons que la moitié, et nous aurons ainsi 0°,0030, qui, multiplié par le temps 5 mi-

nutes, donne o°,01500, qui sont à soustraire, comme dans le cas de l'intervalle A.

Pour la seconde moitié B', on opère d'une manière analogue; on a eu un parcours de 4 degrés en 6^m 35^s ou 6^m,58 depuis la coïncidence de température à 15 degrés jusqu'à la fin à 19 degrés. Or, une différence de 4 degrés correspond à 0°,0081, dont la moitié est 0°,00405, qui, multiplié par 6^m,58 égale 0°,02665. Telle est la quantité dont le bain s'est refroidi pendant cette période; elle est donc à ajouter.

Le troisième intervalle, désigné par A', allait de 19 à 20 degrés; moyenne, 19°, 5. Cette variation partielle s'écarte de la température ambiante de 4°, 5. Pour cette différence, la variation est 0°, 00911; elle a duré de 14^m, 45° à 17 minutes, c'est-à-dire 2^m15° ou 2^m, 25, ce qui fait 0°, 00911 × 2^m, 25 = 0°, 02051, quantité qui est encore à ajouter.

Enfin, le quatrième intervalle D a duré de 17 à 20 minutes, fin de l'opération, ou 3 minutes, pendant lesquelles le thermomètre s'est élevé de 20 degrés à 20°,55; mais ici, comme l'observation indique que la température a été presque stationnaire, on ne prend pas la variation moyenne, mais bien la variation finale, qui, pour 20°,55—15°, ou 5°,55, est de 0°,01121; en multipliant par le temps 3 minutes, on obtient 0°,03363, quantité également à ajouter. On a donc 8°,6820 corrigé par:

| Partie négative | | Partie positive. | |
|-----------------|--------------------|------------------|-----------|
| A B | 0,00732 0,01500 | B' A' | • |
| _ | 0,02232 | D ; | 0,03363 |
| | | - | - 0,08079 |

La quantité 0.08079 - 0.02232 = 0.05847, ajoutée aux 8° , 682° , donne finalement $T = 8^{\circ}$, 74047 pour le nombre

de degrés dont se serait élevé le bain par l'effet de la combustion seule, s'il n'y avait eu ni réchauffement ni refroidissement extérieur.

Pour connaître le nombre d'unités de chaleur produites, il faut connaître le poids de la masse d'eau échauffée.

Cette masse se composait de :

| 1°. 2012 grammes d'eau distillée (1), ci | • |
|--|---------|
| \$pécifique 0,09515 | 65,140 |
| • • • | |
| 4°. {Subst. appar- tenant au thermomètre.} 75°,75° de verre 0,1980 206°,0333 de mercure × 0,0333. | . o,666 |

Masse totale échaussée exprimée en eau E = 2079,410

On peut maintenant calculer le nombre d'unités de chaleur produites, qui sera

$$T \times E$$
 ou 8°, 7404 × 2079,410 = 18174,9.

Le poids total de charbon brûlé P peut être déduit immédiatement de l'acide carbonique,

$$9^{gr}$$
,023 $\times \frac{6}{22}$ = 2 gr ,46082 = P (*).

Comme il se produit de l'oxyde de carbone en même temps que de l'acide carbonique pendant la combustion, il faut, pour avoir la chaleur dégagée par le charbon qui se convertirait complétement en acide carbonique, ajouter, au nombre trouvé par l'expérience, les unités de chaleur qu'aurait produites en brûlant la quantité d'oxyde de carbone représentée par 18r, 128 × 14/22 = 08r, 7178 (car 18r, 128 d'acide

⁽¹⁾ Ce poids correspondait à la quantité d'eau sortie d'un flacon à l'émeri complétement plein, et qui, servant à toutes les expériences, dispensait de renouveler à chaque fois la pesée de l'eau.

^(*) Le poids 95°,023 se compose de 15°,128 d'acide carbonique provenant de l'oxyde de carbone qui a echappe à la combustion, plus 75°,895 produits directement.

carbonique correspondent à ogr,7178 d'oxyde de carbone).

Or, d'après nos expériences, 1 gramme d'oxyde de carone, en se changeant en acide carbonique, dégage 2402,7 mités de chaleur.

D'après cela, ogr, 7178 donneront

$$2402,7 \times 0,718 = 1724,7$$
 unités de chaleur.

Donc le nombre total des unités de chaleur devient

$$1724,7 + 18174,9 = 19899,6.$$

Divisant ce dernier nombre par le poids P du charbon n a

$$C = \frac{19899.6}{2.46082} = 8086.7.$$

lonc enfin, 1 gramme de charbon brûlé aurait dégagé, n le supposant tout entier transformé en acide carboique dans la combustion, 8086,7 unités de chaleur ou alories.

'haleur de combustion de l'hydrogène pour former de

Nos premières recherches sur le pouvoir calorifique de l'hyrogène brûlant dans l'oxygène remontent à l'année 1843.

Les résultats de ce premier travail ont été présentés à Académie des Sciences le 16 avril 1844.

Le gazomètre à oxygène ayant été décrit, nous ajoutcons seulement que la pression du gaz intérieur dépassait s 16 centimètres d'eau celle de l'air extérieur, cette preson étant mesurée dans le vase de Mariotte.

L'appareil à dégagement d'hydrogène, Pl. III, fig. 8, composait d'un vase en verre d'une capacité de 3 litres, uni de trois tubulures et contenant de l'eau et du zinc stillé.

L'acide sulfurique pur était versé par le tube à entonnoir

fixé sur la tubulure centrale; il coulait ainsi sans entraîner de bulles d'air. Les deux tubulures latérales étaient munies de tubes à dégagement, dont l'un, servant de tube de sûreté, plongeait de 20 centimètres dans l'eau contenue dans une éprouvette, et permettait une issue sous une pression constante.

De l'autre tubulure, le gaz se rendait dans un flacon laveur contenant de l'eau de potasse. De là il passait dans un appareil à boules de Liebig, contenant du chlorure d'or en dissolution, puis dans un tube en U à ponce imprégnée de chlorure d'or; il se desséchait ensuite à travers cinq tubes contenant, les uns de la ponce imprégnée d'acide sulfurique, les autres de la potasse fondue. Il arrivait ensuite au robinet régulateur, passait dans un tube flexible, et arrivait enfin au robinet de garde qui était près du chalumeau et par lequel il s'écoulait librement.

Les deux gaz arrivaient dans la chambre à combustion par deux tubulures, ainsi que nous l'avons déjà dit ailleurs; on remplissait la chambre d'oxygène, à l'aide du tube qui descendait jusqu'au fond, puis le jet d'hydrogène allumé était porté vivement en place. On observait, à travers la fenêtre de l'appareil, la teinte de la flamme; quand elle devenait trop blanche et se rapetissait, l'oxygène était trop abondant; si, au contraire, elle s'allongeait et jaunissait, l'hydrogène était en trop grand excès.

Dans chacun de ces cas, on tournait les robinets régulateurs jusqu'à ce qu'on vit la combustion s'opérer régulièrement; l'expérience était prolongée pendant huit à quinze minutes, enfin, jusqu'à ce que la température du bain se fût élevée d'un nombre de degrés compris entre 6 et 12.

Pour terminer l'expérience, on n'avait qu'à fermer le robinet de garde près du chalumeau à hydrogène, et aussitôt la combustion cessait; quelques secondes après, le thermomètre baissait, et l'expérience était terminée. On comprend qu'on puisse produire une quantité d'eau très-forte dans un petit espace lorsque les gaz sont purs ou presque complétement dépouillés d'air.

Le serpentin étant inutile, on l'enlève, ou mieux, comme on l'a déjà dit, on le bouche à son orifice s''.

Pour connaître le poids de l'hydrogène brûlé, nous pesions le produit de la combustion, attendu que la vapeur d'eau formée se condensait en entier dans l'appareil, et n'avait, par conséquent, besoin d'aucune issue. Cette évaluation était certainement plus exacte que si nous eussions jaugé les gaz brûlés; elle était surtout à l'abri de corrections difficiles. Pour avoir le poids de l'eau formée, la chambre à combustion était pesée avant de la plonger sous l'eau, et puis après la combustion : la différence de ces deux pesées donnait le poids de l'eau formée. La composition de l'eau étant rigoureusement connue, on pouvait donc avoir exactement le poids de l'hydrogène brûlé.

Ce poids devait seulement subir deux faibles corrections; car, avant la combustion, l'appareil était plein d'air sec à la pression et à la température ambiante, tandis qu'après l'était plein d'oxygène saturé d'humidité; la capacité devait tre diminuée, en outre, du volume occupé par l'eau conlensée. Cette première correction était facile à établir expérimentalement, en remplissant successivement l'appareil l'air sec, puis d'oxygène saturé d'humidité. La différence était de 8 milligrammes, et, par conséquent, rendait tropaible la première pesée, puisque l'air sec pesait moins que oxygène humide. En toute rigueur, ces 8 milligrammes étaient encore trop forts de 1 milligramme, puisque l'humidité contenue était empruntée à l'eau de la combustion.

Cette correction a été considérée comme constante pour Outes ces combustions, vu qu'elles étaient faites à peu près lans les mêmes circonstances de température et de presion.

Il n'y avait plus qu'à faire la faible correction due au

volume de gaz déplacé par l'eau liquide après la combustion.

La température étant de 12 degrés et la pression de 760 millimètres, 1 centimètre cube d'oxygène saturé de vapeur d'eau pèse 0^{gr},001358.

Telle était donc, pour chaque gramme d'eau formée, la nouvelle quantité à retrancher du premier poids, ou, ce qui revenait au même, à ajouter au poids de l'eau trouvée. Les corrections, tant additives que soustractives, sont telles, qu'on a le résultat réel en retranchant du poids brut de la chambre, après la combustion, autant de milligrammes qu'il y a de grammes d'eau formée.

Il semble d'abord nécessaire d'apporter encore une légère correction à l'expérience, à raison de l'état liquide de l'eau formée.

En effet, les deux gaz arrivaient à la température ambiante avec une chaleur spécifique moyenne de 0,57; transformés en eau, la chaleur spécifique devenait 1. Mais remarquons qu'au commencement, les gaz étaient à une température inférieure à celle de l'eau calorimétrique d'un nombre de degrés égal à celle qu'acquérait l'eau après l'expérience, puisqu'on avait recours à l'artifice de Rumford pour compenser les pertes par rayonnement. On peut donc faire abstraction de la chaleur cédée ou enlevée par les gaz, et compter comme cau appartenant au calorimètre celle qui est produite dans la combustion. On a donc ajouté ce poids d'eau à la masse totale échaussée, qui était, pour ces expériences, 2077 grammes, savoir, 2012 grammes d'eau réellement versés dans le calorimètre, et 65 grammes équivalant en eau à la somme des diverses pièces échauffées (cuivre et thermomètre).

Dans le Mémoire présenté à l'Académie, nous n'avions pas compris tout le cuivre de l'appareil dans le poids échauffé; nous avions négligé le cuivre qui ne touchait pas immédiatement l'eau : c'est pourquoi nous obtenions le

nombre 34188; mais, depuis, nous avons senti la nécessité de tenir compte de la totalité de la masse de cuivre, vu que ce métal s'échauffait par conductibilité et perdait par deux surfaces (1).

Voici, en conséquence de cette correction, les nombres obtenus pour le pouvoir calorifique de l'hydrogène, c'està-dire le nombre d'unités de chaleur dégagées par 1 gramme d'hydrogène donnant naissance à 9 grammes d'eau:

| NUMÉROS des expériences. | UNITÉS de chaleur pour 1 gramme d'hydrogène. | EAU FORMÉE. | DURÉE de l'expérience. | ÉLÉVATION de la température de l'eau du calorimètre. |
|--------------------------------|---|----------------------------------|------------------------------|---|
| · 1 2 3 4 5 | 34540 34413 34461 34576 | 2,903 3,266 3,539 2,987 | 8 12 15 13 | 5,356 6,003 6,514 5,517 |
| 6 Moyenne. | 34340 34442 34462 | 3,013 3,761 | 14 16 | 5,527 6,917 |

Chaleur de combustion de l'hydrogène brûlé par le chlore.

Nous placerons à la suite des expériences relatives à la mbustion de l'hydrogène par l'oxygène, des recherches ui fixent la quantité de chaleur dégagée par l'hydrogène u'ulé par le chlore. Ce résultat avait pour nous d'autant us d'importance, qu'il se liait à des recherches qui seront posées plus loin.

Les gaz étaient pris dans les gazomètres que nous avons lécrits; celui qui contenait le chlore était placé dans l'ob-

⁽¹⁾ Dans l'appareil tel que nous l'avons décrit dans ce Mémoire, tout le uivre est mouillé par l'eau calorimétrique.

scurité (1); l'eau qui devait déplacer l'hydrogène était complétement purgée d'air; celle qui devait déplacer le chlore était en outre saturée de sel marin et de chlore; la chambre à combustion et son serpentin étaient parfaitement secs, et les gaz ne s'y rendaient qu'après s'être desséchés euxmèmes.

Aucune de ces précautions ne doit être négligée; en effet, l'oxygène, soit qu'il provienne de l'air, soit qu'il provienne de l'eau décomposée par le chlore, brûlerait l'hydrogène, et la chaleur dégagée par cet effet s'ajouterait à celle que l'on se propose d'évaluer. Si les gaz n'étaient pas sees, il y aurait dissolution d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, avec dégagement de chaleur, et le poids de l'acide chlorhydrique dosé serait évalué trop bas.

Nous avons décrit le chalumeau à l'aide duquel les gaz arrivent à la chambre à combustion. La dépense des gaz est réglée au moyen d'un robinet en cuivre pour l'hydrogène, et d'un robinet en verre pour le chlore. Il faut toujours maintenir un léger excès d'hydrogène, afin d'être certain que le chlore s'est converti en entier en acide chlorhydrique.

Avant d'opérer, et afin de chasser complétement l'air que renferme la chambre à combustion et le serpentin, il faut y faire circuler de l'hydrogène sec, que l'on prend sur le trajet de ce gaz à l'aide d'un tube de dérivation, et que l'on fait arriver dans la chambre à combustion au moyen d'un tube flexible portant un robinet et aboutissant à l'une des ouvertures particulières du couvercle. Pendant que le gaz circule, on ferme la tubulure qui doit recevoir le chalumeau, à l'aide d'un bouchon que l'on enlève, après dix minutes environ de balayage: il faut alors ralentir le déga-

⁽¹⁾ Il résulte de nos recherches, comme ou le verra dans une autre partie de notre Mémoire, qu'il pourrait exister des différences dans les nombres qui exprimeraient la chaleur de combustion, suivant que l'on opérerait avec du chlore ayant ou non subi l'action directe des rayons solaires.

gement de l'hydrogène; car ce gaz s'enflamme pendant le temps très-court nécessaire à l'introduction du chalumeau à jet d'hydrogène et de chlore enflammés. Enfin, lorsque le chalumeau est en place, il faut arrêter complétement le dégagement de l'hydrogène partant du tube de dérivation, en fermant le robinet qui livre passage au gaz. On termine l'opération en fermant le robinet qui laissait passer le chlore, et en balayant, au moyen du courant d'hydrogène seul, les dernières traces de gaz chlorhydrique, qui sont ainsi dirigées dans le flacon absorbant.

Le produit de la combustion est reçu à la surface d'une couche d'eau dans le flacon F, fig. 11, d'une capacité de 12 litres environ. Le gaz passe, à sa sortie du serpentin, par le tube b qui s'élargit en b'. L'hydrogène en excès, et qui pourrait entraîner des traces d'acide chlorhydrique, passe à travers un tube en verre t, rempli de fragments de ponce constamment humectée d'eau.

On pourrait s'étonner de ne pas nous voir employer, pour absorber l'acide chlorhydrique formé, les mêmes moyens que nous avons employés pour déterminer la quantité d'acide carbonique produite dans nos combustions du charbon. Mais l'expérience nous a démontré l'impossibilité de réussir avec certitude lorsque les gaz éprouvent la résistance d'une faible colonne liquide, comme cela a lieu par l'emploi des tubes de Liebig. Cette résistance suffit pour empêcher la combustion par l'arrivée irrégulière du chlore. On se rappelle d'ailleurs que ce genre de combustion a exigé, pour se faire d'une manière continue, l'emploi de la mousse de platine e, fig. 10.

L'eau qui avait condensé l'acide chlorhydrique provenant de la combustion était versée dans un flacon qui jaugeait 2012 centimètres cubes; on y ajoutait l'eau provenant de sept ou huit lavages de l'appareil absorbant, et l'on achevait de remplir exactement avec de l'eau distillée, puis on agitait pour rendre le mélange homogène dans toute sa

Ann. de Chim. et de Phys., 3e série. v. XXXIV. (Avril 1852.) 26

masse. Nous prenions ensuite 150 centimètres cubes du liquide total que nous précipitions par l'azotate d'argent. Nous avons toujours fait deux dosages d'acide chlorhydrique pour chaque combustion : les résultats obtenus étaient presque identiques.

| Combustions. | Volumes employés. | Chlorure d'argent. |
|--------------|-------------------|--------------------|
| | CC | gr |
| 1 | 150 | 4,861 |
| 2 | 150 | 4,134 |
| 3 | 150 | 4,440 |

Il suffisait de multiplier chaque poids de chlorure d'argent par 2012 pour connaître le poids du chlorure d'argent correspondant à la totalité de l'acide chlorhydrique formé dans chaque expérience, et, par suite, la quantité de chlore et d'hydrogène.

On voit que, dans cette combustion comme dans les précédentes, le poids du chlore et de l'hydrogène qui se sont combinés était déduit, non du volume des éléments, mais du poids du produit de la combustion, qui, dans ce cas, est de l'acide chlorhydrique.

Voici les quantités de chaleur dégagées par la totalité du chlore et de l'hydrogène brûlés dans chaque expérience:

| Opérations. | Unités de chaleur |
|-------------|-------------------|
| 1 . | 10812,0 |
| 2 | 9321,9 |
| 3 | 9944,2 |

Ces nombres exigent une correction soustractive, due à la chaleur apportée au début de l'opération, par le chalemeau échauffé, par la petite masse de mousse de platine incandescente, et ensin par la combustion d'un peu d'hydrogène brûlé par l'oxygène de l'air. Cette correction était facile à établir par l'expérience. En voici la valeur:

| Opérations. | Unités de chaleur. |
|-------------|--------------------|
| 1 | 50,4 |
| 2 | 105,9 |
| 3 | 60, 5 |

Voici maintenant les résultats définitifs pour la chaleur dégagée par la combinaison de 1 gramme d'hydrogène avec 35gr,5 de chlore pour former l'acide chlorhydrique :

| Opérations. | Unités de chaleur |
|-------------|-------------------|
| 1 | 23684,6 |
| 2 . | 23850,0 |
| 3 | 23815,4 |
| Moyenne | 23783,3 |

Ces chiffres s'accordent sensiblement avec ceux qui ont été donnés par M. Abria, à l'aide d'un procédé qui n'a pas encore été porté à la connaissance des physiciens.

Chaleur de combustion du carbone et de quelques-uns de ses composés.

Dans cette section, nous comprendrons la détermination de la chaleur de combustion du carbone à divers états, de l'oxyde de carbone et de divers carbures d'hydrogène.

Nous avons reconnu qu'il importait d'opérer sur différentes espèces de charbon; car les résultats sont variables, suivant l'état physique du carbone, même à l'état de pureté, comme on pouvait s'y attendre.

Plusieurs physiciens éminents ont déterminé la chaleur de combustion du carbone, et sont arrivés à des résultats différents. Dulong avait d'abord admis les résultats de Lavoisier et Laplace, d'après lesquels 1 gramme de charbon pur produirait, en brûlant, 7226 unités de chaleur.

M. Despretz admit, à la suite d'expériences plus récentes, le nombre 7815, chiffre qui devient 7914, en faisant le calcul d'après la composition récemment trouvée à l'acide carbonique.

Dans les dernières années de sa vie, et à la suite de recherches imparfaitement connues, Dulong avait adopté un nombre qui conduisait à 7300 unités de chaleur, en le corrigeant d'après le nouvel équivalent du carbone. Nous pensons avoir échappé à la principale cause d'erreur qui peut rendre ces déterminations incertaines, même lorsqu'on opère sur des matières identiques et dans des conditions semblables en apparence.

En effet, il est une circonstance que les belles expériences de MM. Dumas et Stas sur la combustion du diamant ont déjà révélée; savoir, la formation possible d'une certaine quantité d'oxyde de carbone qui accompagne la formation de l'acide carbonique dans la combustion.

Nos expériences prouvent que, dans les conditions où l'on est obligé d'opérer, l'oxyde de carbone prend toujours naissance en quantité variable.

Or la combustion du carbone à l'état d'oxyde de carbone ne dégage qu'une fraction assez faible de la chaleur totale produite par une combustion complète du carbone à l'état d'acide carbonique, ainsi qu'on le savait déjà par les der nières expériences de Dulong sur l'oxyde de carbone.

Ne pouvant éviter la production de l'oxyde de carbone dans la combustion, nous avons disposé nos appareils de manière à déterminer la proportion pondérale relative de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, formés dans le vase à combustion. Par là, nous nous assurons un moyen de correction, en supposant connue la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone, quantité qui doit être ajoutée à la chaleur dégagée pendant l'expérience pour avoir le nombre réel applicable au charbon qui se convertit en acide carbonique.

On comprend pourquoi, faute de cette correction additive, les chiffres trouvés antérieurement pour le pouvoir calorifique du charbon qui se convertit en acide carbonique sont généralement trop faibles, et, de plus, ne présentent aucune concordance.

Il était donc de la plus haute importance, pour nous, de commencer par assurer le nombre qui exprime la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. C'est pourquoi nous décrirons les expériences relatives a combustion de ce gaz avant toutes les autres exécutées le carbone pur et sur plusieurs de ses composés.

Combustion de l'oxyde de carbone.

Les résultats de nos expériences sur la combustion de xyde de carbone et la première partie de nos recherches la chaleur de combustion du charbon ont été présentés à cadémie le 26 mai 1845.

La combustion de l'oxyde de carbone, à l'état de pureté, ésentant trop de difficultés, nous avons été obligés de le le le avec le tiers de son volume environ d'hydrogène, asi que l'avait fait Dulong.

Pour connaître exactement la proportion relative de ces ux gaz, on faisait l'analyse du mélange pendant l'expérice même. A cet effet, une dérivation du tube qui ameit le mélange gazeux à la chambre à combustion dirigeait e partie de ce même mélange sur de l'oxyde de cuivre candescent pour brûler les gaz, et en opérer l'analyse. La unbustion, dans ce tube à analyse, était tellement comète, que le gaz formé se condensait intégralement dans les pareils absorbants de l'acide carbonique.

L'absorption était même si rapide, que la pression atmohérique devenant prépondérante, nous étions obligés d'aclérer l'écoulement du gaz, asin d'éviter des rentrées d'air. premier tube en U donnait le poids de l'eau sormée, par uséquent celui de l'hydrogène; l'appareil à boules et le be en U à sa suite, donnaient le poids de l'acide carboque sormé, par conséquent celui de l'oxyde de carbone éexistant dans le mélange.

En commençant la combustion, on allumait le jet d'oxy de carbone au dehors de la chambre, comme dans le cas de combustion de l'hydrogène.

L'oxygène arrivait par le même tube, qui servait à l'arener dans l'expérience précédente. L'eau formée se condensait en grande partie dans la chambre elle-même; le peu de vapeur entraînée passait avec l'acide carbonique à travers le serpentin, et s'arrêtait dans un tube dessiccateur; l'acide carbonique était absorbé dans un appareil à boules, plein d'une dissolution de potasse, et dans deux tubes en U, dont le dernier à potasse rougie. L'oxyde de carbone qui pouvait échapper à la combustion, passait dans un tube à oxyde de cuivre chauffé; après avoir été brûlé, il était absorbé par des appareils à potasse préalablement tarés. Pour éviter l'effet de l'humidité accidentelle de l'oxyde de cuivre, on interposait un tube à dessiccation.

La pesée du premier système d'appareils donnait le poids de l'acide carbonique formé durant la combustion, et par conséquent celui de l'oxyde de carbone brûlé. La pesée du second appareil donnait le poids de l'oxyde de carbone non brûlé.

Dans nos expériences, ce dernier poids était presque nul.

On avait ainsi: 1° le poids total de l'oxyde de carbone converti en acide carbonique; 2° le poids total de l'hydrogène brûlé concurremment avec l'oxyde de carbone. En effet, l'analyse avait donné le rapport en poids de l'hydrogène à l'oxyde de carbone. On pouvait donc connaître le poids total de l'hydrogène brûlé.

En multipliant ce poids d'hydrogène par 34462, nombre qui exprime la chaleur dégagée par 1 gramme d'hydrogène brûlé, et retranchant le produit obtenu du nombre total d'unités de chaleur trouvées par l'expérience, il n'y avait plus qu'à diviser par le poids de l'oxyde de carbone brûlé, pour avoir la chaleur de combustion ou le pouvoir calorifique de l'oxyde de carbone.

Voici les données numériques d'une expérience, pour servir de type au calcul.

(407)

Analyse.

| Poids de l'acide carbonique | | |
|-----------------------------|--|----------------------|
| D'où : | Oxyde de carbonc = $\frac{3.731 \times 14}{22}$ = $2^{67}.374$ | 3 |
| Po | ids de l'eau | o ^{sr} ,674 |
| D'où: | Hydrogène = $\frac{0.674}{.9}$ = 0^{sr} ,07489 | |

Ainsi: CO; H:: 1; 0,031542

Combustion.

Acide carbonique provenant de CO brûlé.... 61,790

D'où: CO brûlé = 411,3209

Acide carbonique provenant de CO non brûlé... o^{tr} , o19 D'où: CO non brûlé = o^{tr} , o121

Acide carbonique total..... 6sr,809

D'où: CO total = 4^{gr} , 3330

Par conséquent, d'après l'analyse

$$H = 4,333 \times 0.031542 = 0$$
^{sr},1366.

Cet hydrogène a dégagé

On a échauffé

2085sr,4 d'eau de 7°,208 = 15029,4 unités de chalcur.

Retranchant de ce dernier nombre la chaleur produite par l'hydrogène, il reste

$$15029,4 - 4707,5 = 10321,9.$$

Divisant ce dernier nombre par le poids d'oxyde de carbone converti en acide carbonique, on a

$$\frac{10321,9}{4,3209} = 2388,8,$$

qui est le nombre d'unités de chaleur produites par gramme d'oxyde de carbone brûlant dans l'oxygène.

La deuxième expérience, faite avec un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, dans un autre rapport, a donné 2416,6 pour la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone.

Analyse de ce dernier mélange.

| CO ² | 4 ^{sr} ,459 Donc pour 1 gramme de CO il y avai 1 ^{sr} ,056 o ^{sr} ,04135 d'H. | |
|-----------------|---|---------------------------------------|
| | Expériences. | |
| | Nº 1 | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |
| • | Moyenne | 2402,7 |

Nous adoptons, pour représenter le nombre d'unités de chaleur dégagée par 1 gramme d'oxyde de carbone qui se transforme en acide carbonique, le nombre rond 2403.

Chaleur de combustion du carbone à divers états.

Combustion du charbon de bois. — Nous comprendrons, sous ce titre, la partie de notre deuxième Mémoire relative à la combustion du charbon de bois, et la continuation de ce travail inséré dans notre quatrième Mémoire, présenté à l'Académie, le 27 octobre 1845.

Les nombres que nous avions obtenus et qui représentaient la chaleur de combustion de l'hydrogène étaient si rapprochés de ceux de Dulong, et l'habileté de ce physicien célèbre nous était si bien connue, que cette concordance devait nous faire supposer d'abord que la similitude des résultats se reproduirait pour la chaleur de combustion du charbon.

Cependant nos recherches ont fourni des résultats différents de ceux obtenus par Dulong, et à l'exactitude desquels nous croyons néanmoins pouvoir nous fier. A cette occasion, nous avons pu apprécier l'avantage d'avoir (contrairement à tous ceux qui nous ont précédés dans cette voie d'expérimentation) pesé les produits de la combustion, au lieu de peser ou de mesurer les corps avant de les brûler.

La chambre à combustion est disposée comme nous l'avons indiqué en décrivant l'appareil : 25°,5 de charbon sont mis dans la cartouche en platine qui reçoit l'oxygène par le

tube latéral du bouchon; les appareils absorbants sont disposés comme dans l'expérience précédente.

Le charbon est allumé en enlevant momentanément le chalumeau à oxygène dont le robinet est ouvert et en projetant dans l'intérieur de la tubulure un morceau du même charbon du poids de 4 à 5 milligrammes et préalablement allumé au dehors; immédiatement après, le chalumeau est remis en place. Il fallait brûler environ 287,5 de charbon pour élever la température de tout l'appareil de 6 à 8 degrés. Nous laissions brûler jusqu'à la fin. Il nous arrivait assez souvent de mettre un excès de charbon. Pour éteindre, nous fermions alors le robinet de garde. Quand la température de l'appareil commençait à baisser, nous faisions de nouveau circuler de l'oxygène, en ouvrant le robinet. Ce gaz ne servait plus alors qu'à balayer l'acide carbonique pour l'amener dans les appareils condenseurs.

Quand notre cartouche était à claire-voie, comme dans nos premières opérations, il était important d'éteindre le charbon sans attendre la fin de la combustion; faute d'observer cette précaution, l'extinction a été quelquesois précédée d'une détonation produite par l'inflammation d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène. Il nous est même arrivé d'avoir la fenêtre de notre appareil assez vivement projetée. Ce résultat a lieu de surprendre au premier abord. ·Pour s'en rendre compte, il faut admettre en premier lieu une formation exagérée d'oxyde de carbone par suite du refroidissement des dernières parties de charbon par la masse de la cartouche en platine; il arrivait alors un moment où l'oxyde de carbone et l'oxygène se trouvaient dans des proportions convenables pour détoner. Cet accident ne pouvait plus se produire lorsque l'oxygène affluait en déplaçant les produits de la combustion, comme cela arrive nécessairement en employant notre cartouche percée de trous à son fond seulement.

Pour ne pas perdre l'oxygène dégagé en excès, soit pen-

dant, soit après l'opération, le dernier tube en U, 9, fig. 7, était mis en communication avec un tube en verre plongeant dans un flacon laveur à acide sulfurique, 10; le gaz pouvait ainsi se rendre sous une cloche, 11, placée sur la euve à eau, pour retourner plus tard au gazomètre, 12. Cette disposition économique a été maintenue pendant toute la durée des combustions des substances carburées.

L'augmentation de poids des premiers appareils à potasse fait connaître le poids du charbon complétement brûlé; celle des seconds appareils à la suite du tube à oxyde de cuivre fait connaître le poids du charbon qui n'avait été transformé qu'en oxyde de carbone. La somme de ces deux poids doit égaler le poids du charbon mis dans la cartouche, diminué de celui du charbon restant et des cendres. Ce contrôle nous a été très-utile au début de nos expériences, car une différence notable entre ces deux poids nous a révélé la formation probable de l'oxyde de carbone; ce qui fut parfaitement démontré après l'addition que nous fîmes du second système d'appareils, 5, 6, 7, 8, 9, destiné à brûler cet oxyde de carbone et à le peser. (Voyez fig. 7.)

La formation de l'oxyde de carbone rendait dans le principe nos nombres discordants, car il se produit dans des rapports indéterminés; mais pouvant le doser avec certitude, nous avions tous les éléments nécessaires pour rétablir la concordance qui prouve la valeur d'une méthode.

Nous faisons voir dans le tableau suivant, comprenant une première série d'expériences, les différences que l'on obtiendrait par rapport aux nombres réels, si l'on ne tenait pas compte de l'oxyde de carbone formé durant la combustion.

A la troisième colonne se trouve inscrit, pour chaque expérience, l'acide carbonique formé durant la combustion. A la quatrième colonne est inscrit l'acide carbonique qui provient de l'oxyde de carbone dû à une combustion incom-

olète. Enfin, à la cinquième colonne se trouve le poids otal du charbon brûlé: c'est le carbone contenu dans l'acide carbonique trouvé dans les deux systèmes d'appareils absorbants:

| numiros des expé- riences. | des combus- tions. | AGIDB carbonique formé. | ACIDE carbonique provenant de l'oxyde de carbone. | CHARBON • total brûlé. | UNITÉS de chaleur sans tenir compte de l'oxyde de carbone formé. | unités de chaleur en tenant compte de l'oxyde de carbone formé. |
|-------------------------------------|----------------------------|---|---|--|---|---|
| 1 2 3 4 5 | 29 30 33 30 58 | gr 7,126 6,907 6,807 7,389 7,118 | 0,417 0,224 0,341 0,310 0,383 | 2,0572 1,9448 1,9495 2,0997 2,0642 | 7775 7868 7855 7861 7809 | 8085,0 8034,7 8122,8 8086,4 8092,2 |
| Moyenne | | | | | 7833 | 8086,2 |

Les nombres inscrits au tableau résultent de combustions faites avec du charbon de bois assez fortement calciné et purifié comme on l'indiquera plus bas. A l'inspection de ces nombres, on voit que le poids de l'oxyde de carbone est dans un rapport variable avec le poids du charbon complétement brûlé.

Dans notre quatrième Mémoire, présenté à l'Académie le 27 octobre 1845, nous avons repris ces expériences à l'effet d'en assurer la concordance, et afin de pouvoir employer le charbon lui-même comme auxiliaire de la combustion des substances difficiles à brûler.

Toutes les méthodes donnent un produit fournissant la même chaleur de combustion, à la condition de le dépouiller complétement d'hydrogène. La purification du charbon de bois a été faite de diverses manières. On a obtenu les mêmes résultats avec des échantillons de charbon de bois calcinés à la température des essais de fer, ou simplement à une température de 1000 degrés environ pendant longtemps, ou bien encore chaussés successivement au rouge naissant dans un courant de chlore d'abord, puis d'hydrogène et enfin d'azote. On calcinait ensuite de nouveau.

Les échantillons de charbon qui retenaient des traces d'hydrogène donnaient, à la combustion, des nombres supérieurs aux précédents.

Les résultats corrigés de la proportion d'hydrogène sournie par l'analyse se rapprochaient du nombre moyen. Cette analyse a été faite de la manière suivante : Un tube de verre dur étiré à ses deux extrémités était rempli d'un poids indéterminé du charbon à analyser; l'une des extrémités communiquait à un appareil donnant à volonté du gaz azote, de l'oxygène ou de l'air complétement desséchés; l'autre extrémité, effilée, s'engageait dans la partie étranglée d'un tube à combustion, au moyen d'un tube en caoutchouc qui les réunissait. La deuxième extrémité du tube à combustion était mise en communication avec les appareils à absorber l'eau; ceux-ci étaient suivis des appareils destinés à absorber l'acide carbonique. L'appareil étant disposé et l'azote mis en circulation, on chauffait le tube à oxyde de cuivre jusqu'au rouge, et le tube à charbon, seulement à 300 degrés environ.

Après une demi-heure de passage du gaz, on adaptait un tube à dessiccation, et si le courant, prolongé pendant une heure encore, n'apportait aucun changement au poids de ce tube, on adaptait les appareils d'absorption pour l'eau et l'acide carbonique; on fermait le robinet qui amenait l'azote, et l'on ouvrait celui qui fournissait l'oxygène: le charbon d'abord échaussé était enslammé et brûlé complétement. A la fin, on faisait circuler de l'air, et l'on avait alors, d'après le poids de l'eau et de l'acide carbonique sixé par les tubes, les éléments nécessaires pour déterminer le rapport entre le charbon et l'hydrogène. Dans ces expériences, on recueillait environ 15 grammes d'acide carbonique.

Ces recherches nous ont prouvé que l'hydrogène seul apporte les différences observées dans les nombres trouvés d'abord, et que le charbon de bois donne toujours les mêmes résultats dès que l'hydrogène qu'il retient a été complétement éliminé.

Une fois que le charbon est dépouillé d'hydrogène, la petite quantité d'humidité qu'il pourrait condenser avant de brûler dans le vase à combustion ne peut donner lieu à aucune erreur; car, en supposant que cette cau en vapeur se décompose partiellement en hydrogène carboné et oxyde de carbone, le premier produit au moins est brûlé avant d'arriver dans le serpentin, ainsi que nous l'avons reconnu; car il ne se forme pas d'eau à la suite du tube à oxyde de cuivre, destiné à brûler l'oxyde de carbone formé dans le vase à combustion.

Après un assez grand nombre d'expériences d'essai sur les échantillons de charbon de bois traités de diverses malères, nous avons fait sept expériences successives dans des Onditions définitives.

Elles ont donné les résultats suivants :

| Numéros des expériences. | UNITÉS DE CHALEUR. | DURÉE de la combustion. |
|----------------------------|--|---|
| 1 2 3 4 5 5 5 5 6 Moyenne. | 8074,0 8081,0 8093,0 8064,0 8095,0 8065,0 8063,0 | 48 ^m 15 16 17 23 20 16 |

Pour les quatre premières expériences, le charbon avait été traité par le chlore, l'hydrogène et l'azote, puis calciné à la température des fourneaux de laboratoire. Les deux suivantes avaient été faites sur un autre échantillon traité comme le précédent; ce dernier échantillon a donné le nombres maxima et minima, qui ne diffèrent entre eux que de 31 unités de chaleur, et dont la moyenne est aussi 8080. Enfin, le dernier est du charbon calciné au blanc pendant une demi-heure dans un fourneau à vent qui donnait la température de fusion du fer.

C'est ce dernier charbon qui a servi par la suite à faciliter la combustion des charbons difficiles à brûler, à décomposer l'oxyde d'argent, etc.

Lors de ces dernières expériences, nous avons vérifié six fois le pouvoir calorifique de notre charbon, pour nous assurer de son identité. Ces nouvelles expériences ont donné les résultats suivants:

Expériences. Unités de chaleur.

I...... 8089 II.... 8074 III.... 8089

IV.... 8072 calciné de nouveau.

V...... 8070 calciné à l'instant. VI..... 8087 Id.

Moyenne. 8080,1 unités de chaleur.

Nous adopterons pour moyenne le nombre rond 8080. On voit, par ces dernières expériences, qu'il n'y a que 20 unités de chaleur de différence entre le maximum et le minimum. Ceci indique que ce charbon était plus homogène que les précédents, et fait voir en même temps œ qu'on peut espérer de précision en employant ce produit pour provoquer la combustion des échantillons de charbons denses, et dans tous les cas où le charbon a été employé comme auxiliaire de la combustion.

Remarquons que ces résultats si concordants sont de nature à servir de contrôle au nombre qui exprime la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone. En effet, cette lernière détermination devrait, si elle était incorrecte, conduire à des résultats discordants pour les expériences saites directement sur le charbon, attendu que la chaleur due à la combustion de l'oxyde de carbone est un élément de correction dans chaque expérience; il est facile d'ailleurs de se convaincre que les proportions relatives d'acide carbonique et d'oxyde de carbone formées dans plusieurs expériences consécutives distèrent notablement, comme le prouvent les nombres suivants:

| CO ₃ | CO |
|-----------------|-------|
| gr | gr |
| 10,310 | 0,192 |
| 7,355 | 0,110 |
| 6,757 | 2,601 |
| 5,961 | 3,158 |

Si l'on remarque, de plus, que le pouvoir calorifique de l'hydrogène intervient comme élément dans les expériences sur la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, on verra que les trois déterminations dont nous avons parlé se corroborent mutuellement.

Comme nous n'avons pas pu brûler le charbon tout entier à l'état d'oxyde de carbone, nous allons déduire la chaleur due à cette combustion, des éléments que nous possédons déjà. Ainsi on a vu que 1 gramme d'oxyde de carbone dégage 2403 unités de chaleur en se transformant en acide carbonique; donc le poids d'oxyde de carbone contenant 1 gramme de charbon, dégage 5607 unités de chaleur.

Puisque 1 gramme de carbone passant à l'état d'acide carbonique dégage 8080 unités de chaleur, et que 1 gramme de carbone passant de l'état d'oxyde de carbone à celui d'acide carbonique dégage 5607 unités de chaleur, il en résulte que la différence entre ces deux nombres ou 2473 doit représenter la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme de carbone qui passe à l'état d'oxyde de carbone.

Il suit de là que le charbon passant au premier degré

d'oxydation dégage une quantité de chaleur inférieure à la moitié de celle qu'il produit quand il passe de ce premier degré d'oxydation au second, en prenant une nouvelle quantité d'oxygène égale à la première. Cette différence n'existerait probablement plus si à ce nombre on pouvait ajouter la chaleur nécessaire pour amener le charbon à l'état de vapeur ou à l'état qui le rend apte à se combiner à l'oxygène.

Dans ce qui précède, nous avons admis que la quantité de chaleur que dégagerait le carbone en brûlant directement et tout entier à l'état d'acide carbonique, représente la somme des chaleurs successivement dégagées, d'abord pour former de l'oxyde de carbone, puis pour transformer ce dernier en acide carbonique.

En vertu de cette supposition, nous avons obtenu le nombre 2473, pour représenter la chalcur de combustion du charbon passant uniquement à l'état d'oxyde de carbone. N'ayant pas réalisé totalement ces conditions de combustion, nous allons essayer de faire ressortir le nombre cherché des éléments de nos expériences sur le charbon, sans faire intervenir le principe des chaleurs successives. En esset, ces expériences renserment implicitement la quantité cherchée, puisque les deux modes de combustion du carbone se produisent simultanément. Le problème est indéterminé, si l'on ne considère qu'une seule expérience; mais comme les proportions relatives d'oxyde de carbone et d'acide carbonique varient d'une expérience à l'autre, on peut, d'après les éléments de deux expériences choisies à volonté, former deux équations servant à déterminer les deux inconnues; savoir la chaleur, dégagée par le charbon pour former de l'acide carbonique, et la chaleur dégagée par ce même charbon pour produire de l'oxyde de carbone.

Avec ces données, nous pourrions calculer aussi la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone, qui a été pour nous l'objet d'expériences directes. Prenons les données correspondant aux expériences qui donnent respectivement les nombres 8089 et 8074 pour la chaleur de combustion du charbon, transformé en entier en acide carbonique. (Nous choisissons à dessein deux expériences dans lesquelles les données expérimentales sont très-différentes.) Il s'agit d'en déduire la valeur des deux inconnues : savoir, la chaleur de combustion du carbone brûlé à l'état d'oxyde de carbone, et la chaleur de combustion de ce même carbone brûlé à l'état d'acide carbonique.

Or, si nous désignons par:

x la chaleur de combustion du carbone pour former CO²;

y la chaleur de combustion du carbone pour former CO;

A le poids du charbon converti en acide carbonique dans la première expérience;

B le poids du charbon converti en oxyde de carbone dans la première expérience;

C le nombre de calories dégagées dans la première expérience.

Désignons par A', B', C' les quantités correspondantes à A, B, C dans la seconde expérience. Nous pourrons poser les deux équations

$$Ax + By = C,$$

 $A'x + B'y = C';$

d'où

$$x = \frac{B'C - BC'}{B'A - BA'},$$
$$y = \frac{C'A - CA'}{B'A - BA'}.$$

En remplaçant les quantités A, B, C, A', B', C' par leurs valeurs numériques, savoir:

I. II.

$$A = 2,0242$$
 $B = 0,4887$
 $C = 17586$ cal. $C' = 14361$ cal.

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, 7. XXXIV. (Avril 1852.) 27

nous aurons:

En prenant d'autres données numériques, nous avons trouvé:

x = 8097,0 résultats qui se rapprochent davantage des nomy = 2397,8 bres adoptés par nous.

On voit néanmoins qu'on serait arrivé à des nombres peu concordants si l'on avait voulu déterminer les valeurs relatives aux deux modes de combustion du carbone, par un calcul de cette espèce, reposant sur l'exactitude mathématique de petites différences, sur lesquelles en définitive se portent toutes les erreurs d'observation. En un mot, dans cette dernière méthode de détermination, les erreurs qui portent sur de petites différences sont encore augmentées par le calcul lui-même, tandis que, dans la méthode que nous avons adoptée, les nombres sur lesquels peuvent porter les erreurs s'ajoutent à des nombres élevés que le calcul divise (1).

⁽¹⁾ Nous avons songe à une expérience dont nous indiquerons seulement le principe ici, puisque nous ne l'avons pas encore réalisée, et qui consisterait soit à ne produire directement que le premier degré d'oxydation du carbone, soit à déterminer l'effet calorifique produit par la décomposition de l'acide carbonique traversant une masse de charbon incandescent. L'appareil, Pl. III, fig. 5, qui nous a servi à déterminer l'effet calorifique résultant de la décomposition du protoxyde d'azote par la chaleur, pourrait évidenment être employé dans le but que nous énouçous. Il y aurait dans ce cas, dans le vase calorimétrique, deux masses de charbon iucandescent ne communiquant pas entre elles. La masse extérieure ne servirait qu'a maintenir incandescent le charbon placé dans l'appareil central, et dans le quel circulerait lentement soit de l'oxygène, soit de l'acide carbonique.

Dans le dernier cas, on aurait à tenir compte de deux effets :

¹º. De l'absorption de chaleur par la décomposition de l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène, phénomène inversé et supposé égal en in-

En terminant ce qui est relatif à la combustion du charbon de bois, nous nous permettrons d'engager tout expérimentateur qui voudrait contrôler l'exactitude de nos travaux, à commencer ses expériences par une combustion de ce même charbon de bois. Si ses résultats ne présentaient pas une concordance absolue avec les nôtres, à raison de la non-identité des instruments employés, nous croyons pouvoir annoncer que, du moins, les rapports entre les nombres obtenus pour divers corps resteraient les mêmes que les nôtres. Nous croyons devoir également prémunir les physiciens sur la possibilité de divergences attribuables aux thermomètres seuls. Nous les engagerions à faire, pour s'éclairer, plusieurs combustions de charbon de bois en opérant, comme nous, avec leur bain à diverses températures. C'est ainsi que nous avons dû procéder nous-mêmes après la rupture de notre premier thermomètre à l'aide duquel nous avions obtenu 8086 pour la chaleur de combustion du charbon. Avec le second thermomètre construit par nous avec les plus grands soins, nous avons obtenu 8080; nos deux thermomètres étaient donc parfaitement comparables. Le charbon de bois convient mieux que tout autre corps à des expériences de vérification, parce qu'on se le procure facilement dans de bonnes conditions, en le calcinant fortement pendant une demi-heure. Ce temps suffit pour le dépouiller compléte-

tensité au dégagement de chaleur produit par le passage de l'oxyde de carbone à l'état d'acide carbonique;

^{20.} De la formation d'oxyde de carbone au contact du charbon incandescent à la faveur de l'oxygène abandonné par l'acide carbonique.

On aurait ainsi les données nécessaires pour vérifier l'exactitude du nombre 2473 que nous avons admis pour la chaleur de combustion du carbone donnant naissance à l'oxyde de carbone; on ne ferait intervenir dans ce qui précède d'autre hypothèse que celle de l'égalité de chaleur dégagée ou absorbée dans les phénomènes de combinaison ou de décomposition.

Remarquons que l'on aurait une confirmation de cette espèce de théorème, relatif au dégagement ou à l'absorption de chaleur dans ces phénomènes inverses, si les résultats fournis par chaque système d'expériences coîncidaient.

ment de l'hydrogène qu'il pourrait retenir; il peut encore contenir, il est vrai, des traces de sulfures qui s'oxydent, et qu'on trouve à l'état de sulfates dans les cendres; mais cette influence ne pourrait affecter le nombre 8080 précédemment établi, que dans des cas bien rares et que nous n'avons pas rencontrés.

Combustion de la braise.

Comme exemple de charbon très-hydrogéné soumis à la combustion, nous avons choisi la braise (1). Pendant cette combustion, qui ne dure que quatre minutes environ, la portion chaussée, mais qui ne brûle pas encore, laisse dégager des quantités variables d'hydrogène carboné, ce qui diminue la quantité de chaleur à produire, attendu que cet hydrogène carboné ne brûle pas dans l'appareil, mais se dégage à l'état gazeux pour se brûler au dehors sur l'oxyde de cuivre. L'acide carbonique ainsi produit se trouve confondu avec celui qui provient de l'oxyde de carbone de la combustion intérieure. Quant à l'hydrogène provenant de l'hydrogène carboné brûlé par l'oxyde de cuivre, on peut le déterminer à l'état d'eau au moyen d'un tube taré. Cette production d'eau a été constatée par l'expérience. La détermination de cet hydrogène n'a pas d'importance dans nos recherches actuelles, et serait inutile à ce que nous nous proposons; d'ailleurs, elle ne nous ferait pas connaître le charbon correspondant du carbure.

La braise ayant été analysée préalablement, contenait, pour r gramme de carbone, 08°,0270 d'hydrogène, qui, par la combustion, aurait dû produire 05°,027 × 34462=930 unités de chaleur à retrancher des nombres obtenus si la combustion avait été complète et exempte de produits carburés.

⁽¹⁾ En citant ces expériences, nous n'avons d'autre but que de donner une idée des erreurs que l'un commettrait en employant pour les expériences, des charbons mal dépouillés d'hydrogène.

N° I... 8714,7 corrigé de l'hydrogène = 7784,2 N° II.. 8768,6 corrigé de l'hydrogène = 7838,1

On voit bien que la discordance entre ces nombres et le nombre réel 8080 justifie la supposition de l'existence de l'hydrogène à l'état de carbure.

Combustion des charbons difficiles à brûler.

Les charbons difficiles à brûler ont exigé des précautions particulières. Tels sont les charbons du sucre, des cornues à gaz, le graphite naturel, le graphite des hauts fourneaux, et enfin le diamant.

Après avoir fait l'analyse de ces charbons pour connaître leur état de pureté, nous avons calciné quelques-uns des échantillons destinés à la combustion; d'autres ont été chauffés à 400 degrés environ; d'autres, enfin, ont été brûlés directement, sans aucun traitement préalable, dans le même appareil employé pour le charbon de bois. Pour rendre la combustion possible dans notre appareil, il a fallu associer à ces matières du charbon de bois; nous en ajoutons le moins possible.

Mais alors, comme les produits de la combustion sortaient mélangés, il fallait faire la part de l'effet calorifique dû aux deux espèces de charbon, ce qui est facile. En effet, le pouvoir calorifique du charbon de bois nous était connu par les expériences précédentes; nous nous assurions d'ailleurs de son invariabilité en entremèlant cette nouvelle série d'expériences avec des combustions directes de ce charbon, comme nous l'avons déjà dit. (On a vu que les nombres restaient parfaitement constants.) Connaissant ce pouvoir calorifique à l'avance, il s'agissait de connaître la quantité brûlée à chaque fois dans ces nouvelles combustions, afin de pouvoir soustraire les unités de chaleur qui en prove-

naient, de celles fournies par la combustion du mélange. Le reste appartenait évidemment au charbon dur. Celui-ci était pesé directement et l'on déterminait d'avance ce qu'il laissait de cendres. La différence entre le poids du charbon dur et le poids total du charbon brûlé (déduit de l'acide carbonique) était le poids du charbon de bois consumé; on pouvait donc soustraire son effet calorifique de l'effet total.

Voici quelques détails sur la manière d'opérer la combustion des charbons durs. Lorsque ceux-ci étaient en gros fragments, non susceptibles de se perdre à travers la grille, nous en mettions directement 2 ou 3 grammes dans la cartouche que nous pesions; nous recouvrions ce charbon dur d'une couche mince de charbon de bois calciné, que nous ne pesions pas. La cartouche portée en place et la combustion terminée, nous la pesions de nouveau; la différence entre les deux pesées, modifiées par quelques milligrammes de cendres provenant du charbon de bois (qui était toujous consumé totalement), donnait le poids du charbon dur.

Si le charbon dur était en trop petits fragments, susceptibles de tomber à travers la grille pendant la combustion, comme le graphite, etc., nous le mettions dans le petit panier en platine P, Pl. III, fig. 4, déjà décrit. Après l'avoir pesé avec ce panier, qu'on portait ensuite dans la cartouche, on l'entourait de charbon de bois; après la combustion, le panier était pesé de nouveau; on avait ainsi les mêmes éléments que précédemment.

Combustion du charbon de sucre.

Ce charbon a été préparé par la calcination du sucre en vase clos. Mèlé à un peu de sucre, il était ensuite calciné de nouveau à la température la plus élevée possible dans le fourneau à vent. Son analyse nous a fait voir qu'il était complétement privé d'hydrogène.

De tous les charbons, c'était le plus difficile à brûler; aussi l'avons-nous traité, comme nous venons de l'indiquer dans le paragraphe précédent, en le plaçant directement dans la cartouche et en le recouvrant d'une couche suffisamment épaisse de charbon de bois.

Les résultats de deux expériences ont été:

| I | 8035, 1 |
|---------|---------|
| II | |
| Moyenne | 8039,8 |

Charbon des cornues à gaz.

Nous avons brûlé deux échantillons d'origine différente; ils étaient exempts d'hydrogène, l'un était plus compacte que l'autre et rayait le verre. Ce charbon a été mis directement dans la cartouche; il a brûlé facilement.

Deux expériences nous ont donné:

| I | 8037,0 |
|---------|--------|
| II | |
| Moyenne | 8047,3 |

Graphite des hauts fourneaux.

Nous avons brûlé deux échantillons, dont le premier, purifié par M. Regnault, lui avait servi à déterminer la chaleur spécifique du graphite. Nous avons purifié nousmêmes le deuxième échantillon. Nous avons fait deux expériences sur chaque produit. En tassant ce graphite dans un tube de verre, nous en formions des cylindres trèscompactes pesant 3 grammes environ, que nous glissions ensuite dans le petit panier de platine P, Pl. III, fig. 4; pour 3 grammes de graphite nous ajoutions 1 gramme environ de charbon de bois.

Une fois allumé, le graphite brûlait assez bien. Il contenait des traces de cendres, mais pas d'hydrogène.

Voici les résultats :

| | | | de chaleur. |
|---------------------|----------------------|-------|-------------|
| Premier échantillon | 7791,1 7783,9 | Moy., | 7787,5 |
| Second échantilllon | 7736,1 \ 7738,2 \ | Моз., | 7737,1 |

Graphite naturel.

Nous avons employé un très-bel échantillon de graphite de Ceylan, que nous devions à l'obligeance de M. Dumas. Ce graphite ne contenait pas d'hydrogène, mais seulement quelques traces de cendres. On a opéré comme précédemment; dans les deux dernières expériences seulement, on a chauffé fortement le graphite dans un courant d'air, avant la pesée; la matière brûlait facilement.

Les résultats ont été:

| | | Unités | de chaleur. |
|-----------|--------|--------|-------------|
| I II | 7796,3 | Morr | -Q E |
| ш | 7826,7 | Moy., | 7011,3 |
| III IV | 7774,1 | Mov | 558. 5 |
| IV | 7789,3 | .noy., | 7701,7 |

Combustion du diamant.

Nous avons été assez heureux pour faire nos deux combustions de diamant en présence de plusieurs membres de l'Académie des Sciences, MM. Dumas, Pouillet, Regnault et Despretz.

Deux grammes de diamant, composés de huit cristaux bruts, que les lapidaires nomment diamant de nature, ont servi pour deux combustions. On a pesé au 1 de milligramme près. Les cristaux ont été simplement posés sur du charbon de bois pesant environ 187,5; ils brûlaient facilement. La combustion terminée, on recherchait à la loupe, dans les cendres, les derniers débris de diamant non brûlé, quand il en existait, pour les peser et les déduire du poids primitif. Après l'une des combustions, on a pu retirer un très-petit fragment possédant encore les caractères physiques du diamant primitif. Les belles recherches de MM. Dumas et Stas nous ont appris que le diamant laissait environ 1000 de cendres; nous avons déduit le poids des cendres, en admettant la teneur précédente.

Dans la deuxième expérience, le diamant avait été chauffé jusqu'à 400 ou 500 degrés, refroidi, pesé, puis brûlé immédiatement.

Ces deux combustions ont donné:

Le désaccord entre ces deux expériences nous frappa vivement; car nous n'avions pas encore obtenu un tel écart dans nos recherches antérieures, en opérant sur une même substance et par la même méthode expérimentale. Aucune erreur d'observation ne nous paraît pouvoir rendre compte de cet écart. Le charbon de bois brûlé avec le diamant provenait d'échantillons identiques. Brûlé isolément, il a toujours dégagé la même quantité de chaleur à 20 unités près, soit avant, soit entre les deux combustions, soit après la dernière combustion du diamant.

Les diamants offriraient-ils des états moléculaires différents? Ne serait-ce pas plutôt un effet de thermophores-cence? c'est-à-dire le diamant conserverait-il la chaleur, à la manière dont les corps phosphorescents conservent la lumière?

Nous désirons vivement résoudre cette question, qui tendrait à assimiler la chaleur à la lumière dans ces actions. particulières. A défaut de diamant, nous avons, dans le but d'éclairer cette question, chauffé quelques-uns de nos charbons jusqu'à la température la plus élevée; cette circonstance n'a pas modifié leur chaleur de combustion: ainsi, les charbons ordinaires ne conservent pas la chaleur; à la vérité, ils sont dépourvus de phosphorescence. Les ressources dont nous pouvons disposer ne nous ont pas encore permis de reprendre ces expériences avec de nouveaux diamants. Nous sommes donc forcés de laisser pour le moment la question indécise.

Dans le tableau ci-dessous nous avons mis en regard nos résultats et les nombres qui, d'après M. Regnault, expriment les chaleurs spécifiques des diverses variétés de charbon.

| Cha | ıl. de combustion. | Chaleur spécifique d'après M. Regnault. |
|--------------------------|--------------------|--|
| Charbon de bois | . 808 0,0 | 0,24150 |
| Charbon des cornues | . 8047,3 | 0,20360 |
| Graphite naturel | . 7796,6 | 0,20187 |
| Graphite des hauts fourn | . 7762,3 | 0,19702 |
| Diamant | . 7770,0 | 0,14687 |

On voit que le charbon de bois, qui possède la chaleur de combustion la plus élevée, est celui qui a également la plus forte chaleur spécifique. Néanmoins le diamant et le graphite, qui donnent sensiblement la même quantité de chaleur en brûlant, sont loin d'avoir la même chaleur spécifique. Nous croyons utile de faire remarquer que si le diamant est réellement thermophorescent, la chaleur spécifique trouvée pour ce corps pourrait bien être trop faible.

Combustion de l'hydrogène protocarboné, Cº H.

L'hydrogène protocarboné, ou gaz des marais, a été préparé avec l'acétate de soude cristallisé et la baryte, et analysé, durant chaque combustion, par la même méthode que nous avons employée lors de la combustion de l'oxyde de carbone pour déterminer le rapport de l'hydrogène mélangé à l'oxyde de carbone. Le carbone total contenu dans le gaz était dosé à l'état d'acide carbonique après la combustion. On pouvait donc connaître le poids du gaz brûlé. Il y avait très-peu d'oxyde de carbone formé, ainsi que nous l'avons constaté; mais cependant nous en avons tenu compte. L'allumage se faisait comme pour l'hydrogène. L'analyse nous a donné sensiblement le rapport théorique entre l'hydrogène et le carbone; nous trouvions seulement quelques milligrammes d'hydrogène en excès.

Nos trois expériences nous ont donné:

| NUMEROS DES EXPÉRIENCES. | UNITÉS DE CHALEUR. | ANALYSES. |
|--------------------------|--------------------|---------------------------|
| 1 | 13147,6 | C = 0,5108 H = 0,1740 |
| 2 | 13153,7 | C = 0.5217 $H = 0.1764$ |
| 3 | 13173,4 | C = 0.6314 H = 0.2141. |
| Moyenne | 13158,2 | |

Dans ces trois analyses le carbone est à l'hydrogène (en équivalents) :: 1 : 2,04.

Dans le calcul, nous n'avions pas tenu compte des quelques milligrammes d'hydrogène en excès que donnait l'analyse. Avertis, depuis, de l'importance de quelques unités de chaleur pour les conclusions à tirer des expériences, nous avons fait la correction, en supposant cet hydrogène en excès préexistant à l'état libre. Les nombres deviennent alors :

| I | 13030,6 | |
|---------|---------|--------------------|
| II., | 13077,1 | |
| ш | 13081,3 | |
| Moyenne | 13063,0 | unités de chaleur. |

On déduit du nombre précédent que 1 gramme de carbone contenu dans le gaz des marais ne donne que 5856 unités de chaleur (soustraction faite de la chaleur due à l'hydrogène contenu à raison de 34462 par gramme). Ainsi, la loi de Dulong ne se vérifie pas pour le gaz des marais, puisque la chaleur de combustion de ce carbure ne représente pas la somme de la chaleur dégagée par le carbone et l'hydrogène qu'il contient, ces éléments étant supposés à l'état libre.

Nous insistons sur ce résultat (qui se reproduit d'ailleurs pour d'autres carbures) au point de vue de la théorie de la chaleur animale.

Combustion des bicarbures d'hydrogène.

1°. C'H' ou gaz olésiant. — L'hydrogène bicarboné (gaz olésiant) a été préparé avec l'alcool et l'acide sussirique, pris dans des rapports couvenables, puis purisié successivement par l'acide sussurique concentré et froid, la potasse dissoute, l'alcool et l'eau. On l'a analysé comme l'hydrogène protocarboné; on l'allumait comme l'hydrogène pur, et sa combustion complète a été constatée comme dans l'opération précédente. On a trouvé pareillement un peu plus d'hydrogène que ne le comporte la formule:

En faisant la correction par rapport à l'excès d'hydrogène supposé libre, les nombres précédents deviendront:

On remarquera que les nombres 8080 et 34462, qui ex-

priment la chaleur de combustion du charbon et celle de l'hydrogène, appliqués à la composition du gaz oléfiant, donneraient, d'après la loi de Dulong, 11848^{cal},8:

Pour C...
$$\frac{6 \times 8080}{7} = 6925^{\text{cal}},7$$

Pour H... $\frac{1 \times 34462}{7} = 4923^{\text{cal}},1$
Somme.... $11848^{\text{cal}},8$

Cette somme représente, à 9 unités près, le nombre obtenu par la combustion de l'hydrogène bicarboné.

Il suit de là que la chaleur qui doit résulter de la combinaison du charbon avec l'hydrogène est sensiblement équivalente à celle qui serait absorbée pour gazéisier le carbone, ou l'amener à l'état particulier qu'il affecte dans l'hydrogène bicarboné.

2°. Amylène (C¹º H¹º). — Ce carbure, ainsi que les suivants, étant liquide, nous avons remplacé le chalumeau à gaz par le bouchon F, Pl. III, fig. 3, qui ferme l'orifice m'; et, après avoir placé le liquide analysé dans la lampe L, fig. 3, nous l'avons allumé.

Avant d'introduire la lampe, nous arrêtions la circulation de l'oxygène, que nous rétablissions immédiatement après l'introduction. Nous abaissions ensuite la chambre à combustion. L'expérience se continuait alors à la manière ordinaire.

Nous n'avons eu que très-peu d'amylène, ce qui restait à M. Balard, qui a bien voulu nous l'abandonner. Nous n'avons pu faire qu'une seule analyse et une seule combustion.

Nous ne possédions pas assez de ce carbure et des carbures suivants pour en prendre la densité de vapeur.

3°. Paramylène (C2º H20). — Le paramylène a été brûlé

comme l'amylène. Nous n'avons pu faire qu'une seule analyse et une seule combustion de ce corps.

Résultat.... 11303cel

4°. (C²² H²²), carbure bouillant à 180 degrés (1).—Nous n'avons pu faire qu'une seule combustion et une seule analyse de ce carbure.

Résultat 11262 cal

5°. Cétène (C32 H32). — Nous avons fait trois combustions de ce corps, après l'avoir analysé. Voici les résultats:

| I | 11055 ^{ca1} |
|-----|----------------------|
| II | 11144 |
| III | 11154 |

Dans les deux dernières expériences il est resté quelque traces de charbon. Nous adopterons donc le premier chiffre comme plus près de la vérité. Calculé d'après la loi que nous avons essayé d'établir plus bas, le nombre réel devrait être 11078.

6°. Métamylène (C⁴⁰H⁴⁰). — Nous n'avons pu faire qu'une seule analyse et une seule combustion de ce corps.

Résultat..... 10928cal

Loi relative à la chaleur de combustion des carbures d'hydrogène de la formule (C²H²)ⁿ.

Les résultats qui précèdent montrent que la chaleur de combustion diminue pour les carbures liquides (que, seuls, nous comprenons dans cette loi), à mesure que les éléments C²H² se condensent.

Les nombres trouvés paraissent satisfaire à la loi suivante :

⁽¹⁾ Ce carbure, isomère du gaz oléfiant, est un de ceux qui proviennent du dédoublement des carbures provenant de l'alcool amylique. Son mode de condensation n'a pas été déterminé directement : on a admis cette formule d'après sa composition, son point d'ébullition et la loi de M. Gerhardt, qui lie les points d'ébullition des carbures d'hydrogène avec leur composition.

Chaque fois que les éléments du carbure (C² H² = 4 vol.) entrent une fois de plus dans la constitution d'un nouveau carbure isomère, la chaleur de combustion diminue de 37^{cal},48.

Prenons, en effet, la différence entre C¹⁰ H¹⁰ et C⁴⁰ H⁴⁰; nous aurons

$$\frac{11491^{\text{cal}} - 10929^{\text{cal}}}{15} = \frac{562}{15} = 37^{\text{cal}}, 48.$$

Il y a 14 carbures connus ou inconnus qui peuvent être insérés entre C¹⁰ H¹⁰ et C¹⁰ H¹⁰. Or voici un exemple de vérification appliqué au paramylène C²⁰ H²⁰, en partant de l'amylène C¹⁰ H¹⁰, qui donne 11 491 calories:

$$11491 - (5 \times 37,5) = 11303^{cal},5.$$

L'expérience a donné 11303 unités de chaleur.

Pour le cétène, le calcul donne 11 079, tandis que l'expérience a donné 11 055: il y a donc un écart de 24 unités. Malgré cet écart, la loi énoncée nous paraît probable, et il sera intéressant de posséder d'autres termes de la série pour vérifier cette expression.

Ce nombre constant admis, pour établir la série complète nous avons ajouté, au nombre qui représente la chaleur de combustion de C¹º H¹⁰, cinq fois 37,5 pour descendre au point de départ théorique de la série, qui est dans la construction l'origine des coordonnées. On obtient ainsi le nombre 11678,5.

Pour avoir un nombre quelconque de la série, il suffit donc de retrancher du chiffre précédent le produit de 37,5 par l'exposant n de l'hydrogène bicarboné, supposé à l'état liquide.

La chaleur de combustion du carbure C'H', ainsi calculée, diffère évidemment beaucoup du résultat obtenu pour le gaz oléfiant; mais il doit y avoir, entre les deux nombres, toute la différence apportée par la chaleur latente de gazéification.

Série des bicarbures d'hydrogène établie d'après les données précédentes.

| | Multiples. | Unités de chaleur |
|--------|------------|-------------------|
| (C'H') | o | 11678,5 |
| | 1 | 11640,0 |
| | 2 | 11603,5 |
| | 3 | 11565,o |
| | 4 | 11528,5 |
| | 5 | 11491,0 |
| | 6 | 11453,5 |
| | 7 | 11415,0 |
| | 8 | 11378,5 |
| | 9 | 11340,0 |
| | 10 | 11303,5 |
| | 11 | 11266,0 |
| | 12 | 11228,5 |
| | 13 | 11191,0 |
| | 14 | 11153,5 |
| | τ5 | 11116,0 |
| | 16 | 11078,5 |
| | 17 | 11041,0 |
| | 18 | 11003,5 |
| | 19 | 10966,0 |
| | 20 | 10928,5 |
| | Etc. | |

Nous avons pensé à lier, par une construction graphique les résultats que nous avons obtenus directement pour quel ques termes de cette série.

Voici comment a été faite cette construction. Sur l'ax AB des abscisses, *Pl. III*, fig. 12, nous avons porté, à par tir de l'origine, des longueurs égales, représentant la série des nombres naturels 1, 2, 3,....

A chaque point de division, nous avons élevé des ordonnées d'une longueur proportionnelle aux nombres qu représentent les pouvoirs calorifiques correspondants; les sommets de ces ordonnées se trouvent, comme on le voit, sur une même ligne droite.

Comme il est présumable que les points d'ébullition des carbures de cette série sont liés entre eux par une loi simple, nous avons, dans la fig. 13, cherché à représenter par une ligne la série des points d'ébullition de ces carbures.

On trouve ainsi une courbe qui, prolongée dans une direction probable, indiquerait une température de 100 degrés environ au-dessous de zéro pour le point d'ébullition du gaz oléfiant supposé liquéfié.

Combustion des éthers simples.

1°. Éther sulfurique (C'H'O). — Deux échantillons, aussi purs l'un que l'autre, ont donné, le premier les résultats I et II, et le second le résultat III:

| I | 9049,1 |
|---------|--------|
| II | 9052,2 |
| ш | 8981,6 |
| Moyenne | 9027,6 |

2°. Éther amylique (C¹º H¹¹O). — Il est très-difficile d'avoir cet éther pur. Il nous avait été remis par M. Balard

Voici les résultats :

| | ca |
|---------|-------|
| I | 10194 |
| II | 10183 |
| Moyenne | 10188 |

L'analyse de ce corps, dont nous ne possédions qu'une faible quantité, semblait indiquer qu'il retenait encore des proportions notables d'acool amylique.

Nos données sur les éthers simples ne sont pas suffisantes pour formuler une loi et construire avec rigueur la ligne Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, 7. XXXIV. (Avril 1852.) 28

des chaleurs de combustion, en représentant la formule générale de ces éthers par

$$(C^2 H^2)^n + H^2 O^2$$
,

c'est-à-dire en ne faisant entrer que le carbure dans la construction de cette ligne.

Combustion des alcools.

2°. (C² H²)² + H² O² (alcool vinique ordinaire).—Nous avons voulu savoir de quelle importance était la déshydratation complète de l'alcool pour l'exactitude des résultats; nous avons vu que cette influence était de l'ordre des erreurs d'observation, entre certaines limites de rectification du liquide.

Les deux premières expériences ont été faites avec de l'alcool hydraté à 80 degrés centésimaux, mais pur d'ailleurs; les cinq dernières avec le même alcool, rendu complétement anhydre par sa rectification sur la chaux vive:

| Résultats. | I | 7178.8 |
|------------|----------|--------|
| | II | • • |
| | III | 7199,3 |
| | IV | 7247,3 |
| | v | 7158,6 |
| | VI | 7200,6 |
| | VII | 7112,2 |
| | Moyenne | 7183,6 |

De la comparaison de ces résultats on peut conclure que i chaleur dégagée par i gramme d'alcool aqueux ou absolu it presque la même, et que la combinaison de l'alcool ahydre avec l'eau, entre certaines limites, ne donne i'une quantité de chaleur bien faible. Ce résultat présenit quelque importance, en nous apprenant que souvent la ésence d'un peu d'eau mélangée aux matières en expénce n'était pas une cause d'erreur appréciable.

Nous dirons à cette occasion que nous n'avons jamais gligé de nous assurer de la pureté des matières orgaques en expérience, en les soumettant à l'analyse.

Cette faible influence de l'eau a, d'ailleurs, été vérifiée rectement pour d'autres corps.

3°. (C² H²)⁵ + H² O² (alcool amylique ou huile de pomes de terre). — Deux échantillons d'alcool amylique ont Dnné:

| Résultats. | I | 9022,3 |
|------------|---------|--------|
| | II | 8926,0 |
| | Ш | 9008,0 |
| | IV | 8889,0 |
| | v | 8947,8 |
| | Moyenne | 8958,6 |

4°. (C² H²)¹6 + H² O² (alcool éthalique ou éthal).—Cet cool est solide à la température ordinaire; il ne fond qu'à 3°,9.

A l'époque où nous avons présenté à l'Académie le lémoire contenant ces séries, nous n'avions pas encore sterminé la chaleur latente de fusion de cette substance, nous avions simplement ajouté 104 calories pour la chaur approximative de fusion de ce corps; ce nombre s'apique à la chaleur latente de fusion de la cire, résultat cien et enregistré dans tous les ouvrages de physique.

Nous avions été ainsi conduits à trop relever l'extrémité la courbe des alcools, la fusion de l'éthal ne donnant

effectivement que 29^{cal}, 2, comme on le verra dans la suite de ce travail.

Ainsi, pour comparer la chaleur de combustion de cet alcool à celles des alcools qui précèdent, il faut le supposer liquide, et ajouter 29,2 au nombre trouvé par la combustion.

L'éthal a été brûlé dans le godet en cuivre G, fig. 3, en prenant la précaution de mettre ce dernier en contact avec l'eau par son fond, parce que la matière, en distillant, se déposerait sur les parois de la chambre à combustion et engorgerait le serpentin, ce qui nous est arrivé une fois. A cela près, la combustion est conduite comme à l'ordinaire.

| Voici les résultats : | | and . |
|-----------------------|-------------------------------|---------|
| | I | 10635,0 |
| | II | 10565,1 |
| | Moyenne | 10600,0 |
| ٠. | Chaleur latente de fusion. | 29,2 |
| Chaleur de combustion | n de l'éthal supposé liquide. | 10629,2 |

Pour construire la courbe qui doit représenter les alcools de cette série, nous avons opéré comme pour les carbures de la série (C² H²)ⁿ, en faisant abstraction du terme H² O¹, qui est commun à tous. Les abscisses étant fixées d'après les mêmes conventions que précédemment, les ordonnées correspondantes ont ensuite été prises d'une longueur proportionnelle aux chaleurs de combustion. En joignant les sommets des ordonnées, on obtient ainsi la courbe des alcools, représentée Pl. III, fig. 12.

Nous pourrons former, comme pour les carbures, un tableau où chaque alcool existant ou inconnu viendrait trouver sa place, conformément à la loi qui découle de la construction.

(437)Alcools $(C^2H^2)^n + H^2O^2$.

| Multi | ples. | Unités de chaleur. | Différences entre deux termes consécutifs. |
|---------------------------|-------|--------------------|---|
| $(C^2 H^2) + H^2 O^2$. o | | 0 | 53o i |
| I | | 5301,5 | 1883 |
| 2 | | 7184,o | • |
| . 3 | | 8020,0 | 836 |
| 4 | | 856o,o | 540 |
| 4 5 | | 8958,6 | 398 |
| 6 | | •• | 28 1 |
| | | 9240,0 | 2 40 |
| 7 | | 9480,0 | 200 |
| 8 | | 968o,o | 170 |
| . 9 | | 985 o ,o | 150 |
| 10 | | 10000,0 | |
| 11 | | 10130,0 | 130 |
| 12 | | 10245,0 | 115 |
| 13 | | 10345,q | 100 |
| | | | 95 |
| . 14 | | 10440,0 | 95 |
| 15 | | 10535,0 | 94 |
| 16 | | 10629,2 | 94 |
| 17 | | 10723,0 | |
| 18 | | 10816,0 | 93 |
| 19 | | 10910,0 | 94 |
| 20 | | • | 90 |
| 20 | | 11000,0 | • |

Combustion de l'acétone (C² H²)³+O².

Nous n'avons eu à notre disposition que l'acétone ordinaire, et nous n'avons pas encore opéré sur d'autres corps obtenus par le même mode de dérivation et d'une constitution analogue; nous donnons les résultats comme un élément qui pourra servir plus tard à établir la courbe de la série des corps analogues:

| Résultats. | I | 7323°a1 |
|------------|---------|---------|
| | II | 7283 |
| | Moyenne | 7303 |

Combustion de la circ d'abeilles (cérine).

Cet échantillon nous avait été remis par M. Léwy; nous avons obtenu :

Combustion des acides de la formule $(C^2 H^2)^n + 0$,

1°. (C²H²) + O, (acide formique). — Cette combustion a été difficile à effectuer; aussi prévenons-nous que la chaleur de combustion obtenue doit s'écarter du nombre théorique. Cet acide, ne contenant que 14 d'éléments combustibles pour 32 d'oxygène, n'a éprouvé dans une expérience qu'un commencement de combustion; il a fallu deux allumages successifs (2), rien que pour brûler 500 milligrammes à peu près, et nous sommes restés constamment au-dessous de la température ambiante:

Chalcur de combustion 2091 cal

Il parait, d'après la courbe des acides, que le véritable chiffre doit se rapprocher de 1900.

2°. (C²H²)²+O' (acide acétique). — L'acide acétique brûle bien dans l'oxygène; mais il faut l'allumer lorsque la mèche de la lampe, que l'on plonge dans la chambre à combustion pleine d'oxygène, atteint le niveau de l'ouverture supérieure de la chambre.

| Résultats. | I | 3515,8 |
|------------|---------|--------|
| | II | 3495,3 |
| | Ш | 3519,6 |
| | IV | 3490,5 |
| | Moyenne | 3505,2 |

⁽¹⁾ Ces résultats sont antérieurs au travail de M. Brodie d'après lequel la cérine ne serait pas une matière pure et contiendrait une forte proportion d'acide cérotique C⁵⁴ H⁵⁴ O⁵.

⁽²⁾ La cause en est due sans doute à la formation d'un peu de formiste de cuivre aux dépens de la matière même du vase mal décapé. Ce formiste a sans doute encroûté la mêche d'oxyde de cuivre, en se décomposant.

| | 3°. (C² H²) | ++O (acide bu | tyrique). |
|-----------|---|------------------------|------------------|
| : | Résultats. | I | 5623,4 5670,6 |
| | | Moyenne | 5647,o |
| 4 | 4º. (Cº Hº) | $^{5}+0^{4}$ (acide va | lérique). |
| | Résultats. | I | 6404,3 |
| | | II | 6411,0 |
| | | ш | 6510,5 |
| | | IV | 6377,1 |
| | | v | • • • |
| | | Moyenne | 6439,0 |
| ŧ | 5°. (C² H²) | 16+O+ (acide ét | halique). |
|] | Résultats. | I | 9344,3 |
| | | II | |
| | | Moyenne | 9316,5 |
| 6º. (C2 I | 1 ³) ¹⁹ + O ⁴ | (?) acide stéari | que (Gerhardt). |
|] | Résultats. | I | 9726,0 |
| | | II | |
| | | Moyenne | |
| | | | |

Loi de la chaleur de combustion des acides gras.

Pour établir la courbe avec rigueur, il faudrait connaître chaleur latente de fusion des acides solides à la tempérace ordinaire. Nous leur avons ajouté 104 calories, nombre rimant la chaleur latente de fusion de la cire d'abeille, ir représenter approximativement l'effet dû à la charde fusion.

L'est trop, d'après ce que nous avons vu pour l'alcool alique; mais la différence avec les résultats réels, qui sera probablement que de 50 calories environ vers l'extrété de la courbe, deviendra de plus en plus faible en se prochant du premier acide liquide déterminé.

Nous avons tracé cette courbe comme les précédentes, en n'ayant égard qu'au terme (C2 H2) et à ses multiples (voir Pl. III, fig. 12, courbe des acides).

| 1 | -,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | | • |
|---------------------|---|--------------------|------------------------|
| | s | érie des acides. | Différences entre deut |
| | Multiples. | Unités de chaleur. | termes consécutifs. |
| $(C_3 H_3) + O_4$. | 0 | 0 | 1915 |
| | 1 | 1915 | 1590 |
| | 2 | 35o 5 | 1165 |
| | 3 | 46 7 0 | 953 |
| | 4 | 5623 | 816 |
| | 5 | 6439 | 561 |
| | 6 | 7000 | |
| | 7 | 743o | 430 |
| | 8 | 7780 | 35o |
| | 9 | 806o | 280 |
| | 10 | 8320 | 260 |
| | 11 | 853o | 210 |
| | 12 | 8750 | 220 |
| | 13 | 8950 | 200 |
| | 14 | 9130 | 180 |
| | 15 | 9270 | 140 |
| | 16 | 9420 | 150 |
| | | 95 60 | 140 |
| | 17 | | 140 |
| | 18 | 9700 | 120 |
| | 19 | 9820 | 120 |
| | 20 | 9940 | |

Combustion des éthers composés (C² H²)" + O⁴.

Nous nous sommes surtout proposé dans ce paragraphe d'étudier l'influence de l'isomérie, dont ces corps offrent un grand nombre d'exemples. Pour l'exactitude des résultats, il est très-important que ces éthers soient dépouillé d'acide ou d'alcool, et par conséquent brûlés immédiate ment après leur analyse. Nous ferons remarquer que leu chaleur de combustion est plus élevée que celle des acide qui leur sont isomères.

sont donc tous au-dessus de la courbe des acides, cependant assez rapprochés. On peut voir également, II, fig. 12, que les éthers composés isomères sont situés les courbes différentes, et doivent, par conséquent, tenir à des séries différentes dont l'étude, encore nplète, présente de l'intérêt.

| | | cal |
|--|---|---------|
|) ² O ⁴ , formiate de méthylène | ∫ I | 4162,5 |
| |) п | 4232,3 |
| Mo | 4197,4 | |
| NO(/ / / / | (I | 5354,9 |
|) ³ O ⁴ , acétate de méthylène | … ∤ п | 5329,0 |
| Mo | oyenne | 5342,0 |
| 1)2 O (1) C | (I | 5289,9 |
| ¹) ³ O ₄ , éther formique | •••• { п | 5267,7 |
| Me | oyenne | 5278,8 |
| ')' O4, éther acétique | . (I | 6300,5 |
| O ₄ , ether acetique | ···· { п | 6285,0 |
| | oyenne | 6292,7 |
| ²) ⁵ O ₄ , butyrate de méthylène | ∫ I | 6775,9 |
| , ot, butyrate de memylene | ····) II | 6821,0 |
| | oyenne | 6798,5 |
| ²)6 O4, éther butyrique | (I | 6999,0 |
| 2)6 O4, éther butyrique | { II | 7177,0 |
| • | (III | 7096,6 |
| Me | oyenne | 7090,9 |
| ²)6 O ₄ , valérate de méthylène | · · · • · · · · · · · • • • • • • • • • | 7375,6 |
| ²) O ₄ , éther valérique | 7834,9 | |
| ²) O', acétate d'amylène | 7971,2 | |
| ²) ¹⁰ O ₄ , éther valéramylique | | 8543,6 |
| (Blanc de baleine.) | (1). { II | 10418,5 |
| (Blanc de baleine.) | (II | 10266,0 |
| M | oyenne | 10342,2 |

D'après M. Laurence Smith le blanc de baleine correspondrait en un éther composé C¹³ H²¹ O³, C²³ H²³ O.

Comparaison des corps isomères compris dans la formule $(C^2 H^2)^n + O^4$.

Nous avons rapporté ci-dessus les expériences faites sur des éthers constitués souvent par les mêmes éléments, combinés dans les mêmes proportions et également condensés.

Les rapprochements suivants prouveront que l'isomérie n'entraîne pas l'égalité de la chaleur de combustion :

| $(C^2H^2)^2O^4$ | Acide acétique | 3505 ^{ca1} 4197 |
|------------------------------------|---|--------------------------------------|
| (C'H2)3 O1 | Ac. métacétiq. ou propionique Éther formique Acétate de méthylène | 4670 nomb. théoriq. 5279 5344 |
| (C2 H2)4 O4 { | Acide butyrique Éther acétique | 5647 6293 |
| $(C^{_2}H^{_2})^{_5}O_{_4}\bigg\{$ | Acide valérique | 643 ₉ 6 ₇₉₉ |
| $(C^{_1}H^{_2})^{_6}O_{_4}\Bigg\}$ | Acide caproïqueÉther butyriqueValérate de méthylène | 7000 nomb. theoriq. 7091 |
| $(C^{2}H^{2})^{7}O_{4}\Bigg\}$ | Acide œnanthyliqueÉther valérique | 7430 nomb. théoriq. 7835 7971 |
| (C2H2)10 O4 | Acide caprique Éther valéramylique | 8340 nomb. theoriq. 8544 |

Quand il s'agissait des carbures d'hydrogène isomères, on pouvait admettre que l'état de condensation des éléments influait sur la chaleur de combustion, qui diminuait à mesure que les éléments se condensaient.

D'après les rapprochements que nous venons de faire, il faut conclure que l'arrangement des molécules, et non leur

nombre, peut aussi produire des dissérences dans les phénomènes calorifiques.

Carbures isomères de la formule C⁵ H⁴.

I °. Térébène.

$$C^{20}$$
 H¹6
 10662^{cal}

 Essence de térébenthine C^{20} H¹6
 $\begin{cases} 10829 \\ 10874 \end{cases}$ Moy., 10852^{cal}

 2°. Essence de citron.
 C^{10} H³
 10959

Ces trois corps isomères ne donnent donc pas la même [uantité de chaleur en brûlant.

On voit que la chaleur de combustion de l'essence de itron est plus forte que celle de l'essence de térébenthine, arbure isomère plus condensé que le précédent.

Hydrate de phényle.

Cette substance, dont la formule est

C12 H6 O2,

nous a donné les résultats suivants :

| I | 7830,3 |
|---------|--------|
| II | 7854,3 |
| Moyenne | 7842,3 |

Combustion du soufre à divers états.

La combustion du soufre à divers états, par l'oxygène, nous promettait beaucoup d'intérêt. Ce corps simple présente, en effet, plusieurs modifications, soit dans sa forme cristalline, soit par diverses autres propriétés physiques: Peut-être ces modifications sont-elles en relation avec un Poids variable de la molécule chimique du soufre. On sait Tu'il est possible de produire artificiellement le passage d'une modification à l'autre. Un intérêt particulier devait s'atta-

cher aussi à déterminer la chaleur de combustion de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone, pour établir des rapprochements entre le carbone et le soufre.

Nous avons donc senti la nécessité de multiplier les expériences sur des échantillons de soufre de diverse nature et de diverses origines.

Ces recherches présentaient certaines difficultés. Après une première tentative, nous avons suspendu nos recherches, jusqu'au moment où notre appareil a été plus convenablement disposé.

Dans ces premiers essais, la chambre à combustion nous avait paru trop petite, car la flamme, en se développant, léchait la partie supérieure de la chambre, se refroidissait et déposait une quantité notable de soufre, qui finissait par obstruer le serpentin et rendait la combustion impossible. Il fallait absolument réaliser une combustion complète, car nos éléments de calcul rendaient cette condition indispensable.

Par le même motif que nous avons déjà fait valoir, quand nous avons parlé de la combustion des corps très-carburés, nous avons fait arriver l'oxygène par le petit tube additionnel o', fig. 3 (dont il a déjà été question), jusqu'au niveau inférieur de la flamme du soufre, en dirigeant le jet de telle manière que l'oxygène fût obligé de tourbillonner autour de cette flamme, ce qu'on réalisait en dirigeant le bout de ce tube horizontalement à sa partie inférieure, et tangentiellement à la paroi verticale de la chambre. A l'aide de cette simple précaution, nous avons eu des combustions complètes et très-régulières, ce qu'attestent nos résultats. En effet, par cet artifice, la flamme se trouvait toujours au centre d'un tourbillon d'oxygène sans cesse renouvelé, et ne laissait plus trace de dépôt ni dans la chambre ni ailleurs.

Pour nous défaire de l'odeur suffocante du gaz sulfureux produit dans la combustion, et émanant du serpentin, le gaz était dirigé par un tube de verre assez long jusqu'au fond d'un flacon en verre d'une capacité de 12 litres, contenant de l'eau sur une hauteur d'environ 1 décimètre. Le tube abducteur plongeait de 1 à 2 centimètres. Ce flacon recevait tout le gaz qui s'absorbait et formait en outre, audessus de l'eau, une atmosphère dense de vapeurs blanches atteignant à une hauteur de 10 à 15 centimètres, et cela presque aussitôt que la combustion était en activité. A l'inspection de cette vapeur nuageuse, nous avons craint d'abord que ce ne fût du soufre très-divisé; mais après l'agitation du liquide, qui faisait disparaître ce nuage et déterminait une absorption complète du gaz, nous pûmes nous assurer qu'il n'y avait pas trace de fleur de soufre entraînée. Nous fûmes alors conduits à admettre qu'il se formait de l'acide sulfurique anhydre, qui produisait les vapeurs que nous apercevions; mais on sait qu'il suffit de quantités presque impondérables de cet acide pour rendre opaque une très-grande masse d'air. Nous avons, au surplus, constaté directement qu'il ne se formait que des quantités extrêmement faibles et négligeables d'acide sulfurique anhydre dans la combustion.

Nous ferons remarquer que, dans cette série d'opérations, nous n'avons pas pesé les produits de la combustion, ce qui eût été difficile, car une partie de l'acide sulfureux, en présence d'un excès d'oxygène nécessaire à la combustion, devait se transformer en acide sulfurique, et cela en proportions très-variables, en arrivant aux appareils destinés à l'absorber. Nous ne pouvions pas davantage doser le soufre à l'état de sulfate de baryte, parce que c'eût été nous engager dans une série d'opérations trop longues.

Nous nous sommes donc décidés à peser le soufre directement avant de le brûler. Dans ce but, nous le plaçions dans un creuset C, fig. 3, suspendu à la manière des autres vases à combustibles. Le petit creuset de porcelaine, du poids de 3gr, 280, était pesé vide et bien séché au feu, afin de

pouvoir constater le poids des résidus, s'il en existait, puis avec le soufre (environ 5 grammes). On le portait dans la chambre pleine d'oxygène; on l'allumait ensuite par le contact d'un très-petit fragment conique de charbon dont le sommet seul était rouge. On fixait alors rapidement le bouchon. La combustion achevée, et après le refroidissement complet du creuset, on retirait celui-ci pour le peser de suite; des trois pesées effectuées on déduisait le poids de la matière brûlée, et celui du résidu incombustible qu'on rencontre souvent dans le soufre natif. C'est ainsi qu'on a obtenu dans plusieurs cas, 1, 2 et même 3 centigrammes de résidu, comme nous l'indiquons dans le tableau des combustions.

Il est nécessaire, dans le cas de la combustion du soufre, que l'oxygène soit parfaitement sec dans tout son trajet à travers le vase à combustion et le serpentin, pour éviter l'oxydation de l'acide sulfureux et sa transformation en acide sulfurique. On doit s'interdire par le même motif de mettre de l'eau au fond de la chambre, dans le but d'empêcher la volatilisation trop rapide de la substance; il faut se borner à maîtriser l'arrivée de l'oxygène. Le soufre vaporisé est brûlé complétement. Après dix-huit opérations, l'intérieur de la chambre, le serpentin, les tubes qui conduisaient les gaz au flacon où ils étaient en partie absorbés, et ce flacon lui-même, ne contenaient pas trace de soufre entraîné. Nous n'avons formé que des traces impondérables d'acide sulfurique anhydre.

Voici nos résultats :

| | | | UNITÉS do chaleur pour 1 gramme. | POIDS de la matière brûlée. | nésious de combus- tion. |
|---------|---|--|---|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Ì | I. Soufre fondu sept an | s avant l'expér | 2211,8 | 3,645 3,849 | gr 0,000 0,003 |
| | Moyen | ne | 2216,8 | | |
| | 11. Soufre préparé à l'éta et demi avant l'o | • | 2203,8 2223,9 | 4,021 | 0,004 0,001 |
| | Moyenr | ne | 2213,8 | | |
| érie | III. Soufre cristallisé de carbone | | 2226,7 2224,9 | 4,193 4,155 | 0,000 0,000 |
| | Moyeni | ne | 2225,8 | | |
| | IV. Soufre cristallisé pr sulfure d'hydrogèn | - • | 2229,5 | 1,651 | 0,000 |
| | V. Soufre natif de Sic cristaux d'un jaun | ile en très-beaux e bien pur | 2233,8 2208,0 | 4,165 4,046 | 0,003 0,013 |
| | Moyen | ne | 2220,9 | | |
| | VI. Soufre fondu brûlé i l Id. 2 | h. ap. sa cristallis. h. après sa crist | 2258,6 2269,2 | 4,407 4,307 | 0,002 0,003 |
| | Moyen | ne | 2263,9 | | |
| érie. | VII. Soufre mou brûlé '/, | es sa préparation. | 2253,2 2262,0 2258,8 2259,8 | 4,323 4,540 3,281 4,501 | 0,002 0,002 0,001 0,003 |
| 1 | Moyen | ne | 2258,4 | | |
| série . | VIII. Soufre natif opaque IX. Soufre natif opaque X. Id. mêlé de cr | | 2249,0 2274,6 2337,1 | 4,140 4,061 4,461 | 0,002 0,009 0,043 |
| | La moyenne de la première La moyenne de la deuxième | série est | 2220,5 2260,3 | | |
| | Différence | | 39,8 | - | ٠, |

Cette différence de 40 calories environ entre les moyennes des deux séries est, à notre sens, significative, car elle est en dehors des erreurs possibles d'observation. Elle doit se lier à une différence dans la constitution moléculaire des diverses espèces de soufre.

En jetant les yeux sur le tableau ci-dessus, on peut juger de la précision qu'on peut obtenir dans ce genre de déterminations.

Des différences appréciables se remarquent dans les échantillons d'origine différente. Les cinq premiers ont donné sensiblement le même nombre. Si le soufre natif s'en écarte de plus en plus, comme on le voit par l'inspection des résultats donnés sous les no V, VIII, IX et X (1re et 3e séries), cela tient à ce que ces derniers échantillons étaient de moins en moins purs et mêlés de produits combustibles, notamment d'hydrogène plus ou moins carburé. En effet, la flamme, constamment d'un bleu d'azur pendant toute la durée de la combustion des échantillons du soufre pur, donnait, pour les derniers échantillons moins purs, des étincelles d'abord violettes, ensuite rouges et de plus en plus fréquentes, surtout en approchant de la fin de l'opération, à mesure que le corps était plus chargé de matière étrangère. Le soufre nº X, surtout, a donné sur la fin, pendant assez longtemps et sans intermittence, une flamme rouge; l'ascension du thermomètre était alors sensiblement plus rapide, malgré la moindre étendue de la surface en ignition. On admettra que des traces d'hydrogène peuvent être facilement indiquées dans notre appareil, en se rappelant que 1 milligramme d'hydrogène, en brûlant, dégage 34 calories qui sont, presque en totalité, à ajouter à 2220, nombre moyen exprimant la chaleur de combustion du soufre passant à l'état d'acide sulfureux.

Le soufre récemment cristallisé à chaud dégage 44 calories de plus que le soufre devenu spontanément opaque et que le soufre octaédrique naturel (voyez le tableau, 1^{re} série).

Mais, chose remarquable, le soufre mou récent donne le même nombre que le soufre prismatique cristallisé récemment à 109 degrés.

En rapprochant nos résultats des nombres obtenus par M. Regnault pour les chaleurs spécifiques du soufre, à différents états, on voit que le soufre qui donne le plus de chaleur en brûlant est celui dont la chaleur spécifique est la plus élevée. Le soufre fondu ancien revient à la chaleur spécifique du soufre naturel cristallisé.

On se rappelle que M. Regnault a vu le soufre mou dégager de la chaleur en se changeant en soufre cassant. Pour accorder ce fait important avec l'identité de chaleur de combustion trouvée par nous au soufre mou et au soufre prismatique cristallisé à 109 degrés, il faut admettre que le soufre mou de M. Regnault s'était converti en un soufre moléculairement identique avec le soufre cristallisant en octaèdre à base rhombe, comme le soufre naturel.

En réfléchissant aux faits que nous venons de signaler, il nous semble qu'on ne saurait expliquer l'état physique du soufre mou, en admettant que celui-ci a retenu une partie de la chaleur latente de fusion du soufre, à moins, toute-fois, qu'on ne veuille supposer que cette chaleur latente appartienne à l'état moléculaire du soufre octaédrique.

Combustion du sulfure de carbone.

La combustion du sulfure de carbone offrait des difficultés, parce qu'on ne pouvait pas absorber et peser les produits de la combustion. Il'a fallu aussi des précautions particulières pour la pesée du liquide à brûler, à raison de sa volatilité. Notre lampe, contenant le sulfure de carbone, a été posée sur la balance, équilibrée, et laissée pendant 277 secondes sur le plateau. Au bout de ce temps, elle avait perdu 80 milligrammes; or le temps écoulé depuis l'achèvement de la pesée jusqu'au moment où on l'allumait dans la chambre, n'a été que de 30 secondes (évaluées au chronomètre) dans la première expérience. On avait donc fait une perte de 9 milligrammes. On a trouvé de même que, pour la deuxième expérience, la perte avait été de 16 milligrammes.

Voici les résultats :

| Moyenne | 3400,5 |
|---------|----------|
| n | • |
| I | . 3424,6 |

Le faible désaccord qu'on rencontre entre les deux expériences tient à une hésitation au moment de l'allumage; la différence est, du reste, si faible et tellement dans les limites ordinaires, que nous n'avons pas jugé nécessaire de reprendre ces expériences.

Le sulfure de carbone ayant pour formule

son équivalent est 38; par conséquent, dans 1 gramme de sulfure de carbone il y a :

$$S = \frac{32}{38} = o^{gr},8421$$
 et $C = \frac{6}{38} = o^{gr},1579$.

En admettant que le soufre et le carbone, dans le sulfure de carbone, dégagent, en brûlant, la même quantité de chaleur qu'à l'état libre, nous aurions:

S.....
$$0^{gr},8421 \times 2220 = 1870,5$$
C..... $0^{gr},1579 \times 8080 = 1275,8$
Somme...... $3146,3$
L'expérience a donné.... $3400,5$
Différence.... $254,2$

Il serait difficile d'interpréter théoriquement cette disserence entre les pouvoirs calorifiques du soufre et du carbone à l'état libre ou combinés dans le sulfure de carbone. Tout ce qu'on peut dire, c'est que la chaleur absorbée par ces éléments, pour prendre l'état qui leur permet de se combiner, dépasse la quantité de chaleur qui se dégagerait par le sait seul de leur combinaison.

MÉMOIRE SUR LA THÉORIE DES MACHINES ÉLECTROMAGNÉTIQUES;

PAR M. H. JACOBI.

1. La Classe se rappellera que dans la séance du 29 mai (10 juin) 1840, je lui avais communiqué une Note concernant les lois des machines électromagnétiques, lois que j'avais réussi à trouver peu auparavant, en m'appuyant sur les lois des électro-aimants (1), en combinant ces lois avec les phénomènes connus des courants magnéto-électriques, et enfin, en appliquant à ces machines les lois générales du travail mécanique comme on les entend actuellement. Au mois de septembre de la même année, lors de la réunion de l'Association britannique, à Glasgow, je lus, dans la Section de Physique, un Mémoire sur les principes des machines électromagnétiques, dans lequel j'exposai plus explicitement les lois susmentionnées, en y ajoutant leurs expressions algébriques, sans cependant développer la marche par laquelle j'étais parvenu à ces expressions. Ce Mémoire fut imprimé incessamment dans l'Athenœum (2), et plus tard dans le Report of the tenth Meeting of the british Association, publié en 1841. En passant par Berlin à mon retour à Saint-Pétersbourg, je communiquai à M. Poggendorff un exemplaire de l'Athenæum qui contenait mon Mémoire, dont une traduction allemande fut faite à Berlin et imprimée dans le tome LI des Annales de Physique et de Chimie par les soins même de M. Poggendorff. Cependant je trouvai convenable d'ajouter

⁽¹⁾ Ces lois sont développées par M. Lenz et moi dans une série de Mémoires contenus dans le Bulletin scientifique, tome IV, pages 22 et 24; tome V, page 17, et dans le Bulletin de la Classe physico-mathématique, tome II, nos 5, 6, 7.

^{(2) 24} octobre 1840, page 842.

à cette traduction, encore pendant mon séjour à Berlin, un supplément, destiné à remplir en partie la lacune que j'avais laissée dans le développement de la marche, par laquelle j'étais parvenu à mes formules. Ce supplément, datant du 10 novembre 1840, fait suite à la traduction de mon Mémoire (Annalen der Physik und Chemie, tome LI, page 370). Ces deux pièces furent réimprimées plus tard dans plusieurs autres journaux; entre autres dans le Journal Polytechnique de M. Dingler, tome LXXXI, page 102.

Depuis ce temps, je n'ai plus rien publié à ce sujet, à l'exception peut-être d'une Note populaire sur mes travaux électromagnétiques (1), que j'avais lue dans la séance du 7 janvier 1842 et dans laquelle j'avais expliqué les principes des machines électromagnétiques, en faisant en même temps quelques remarques sur l'effet utile de ce nouveau moteur.

Si aujourd'hui je reprends le même sujet, sans y ajouter pourtant du nouveau, j'y suis engagé principalement par deux raisons. Il ne me paraît d'abord pas convenable, que par rapport à un travail entrepris par des membres de l'Académie, et qui a donné des résultats qui sont de la plus haute importance tant par leur généralité que par leur simplicité, il y ait une lacune dans les écrits de ce corps savant. De plus, j'ai pu faire la remarque, que les dix ans qui se sont écoulés depuis ma première publication n'ont suffi ni à procurer aux lois en question la publicité qu'elles méritent, ni à arrêter les erreurs que ces lois bien entendues et bien comprises auraient pu prévenir.

En présentant donc à la Classe ce Mémoire, qui contient le développement complet des lois des machines électromagnétiques, d'un côté je remplirai la lacune mentionnée, et de l'autre, je rectifierai les graves erreurs dont je parlerai plus tard, et auxquelles ont participé même des auto-

⁽¹⁾ Bulletin scientifique, tome X , page 91.

cités scientifiques, plus ou moins reconnues comme telles.

2. Supposons une machine électromagnétique d'une construction quelconque et dont les parties essentielles consistent, comme on sait, en bobines de fil d'archal isolé, qui dans leur intérieur contiennent ou ne contiennent pas des noyaux de fer doux et qui sont disposées en systèmes fixes et mobiles, ou seulement en systèmes mobiles; ensuite, en un commutateur destiné à interrompre le courant, ou à changer sa direction chaque fois que les pôles des bobines ou des noyaux de fer doux se rencontrent pendant le mouvement, et enfin en une pile galvanique. Le cas où il entre, dans l'un ou l'autre des systèmes, des aimants d'acier à aimantation permanente, ne fait pas d'exception à notre supposition générale. On sait encore qu'on peut faire les dispositions de manière à produire, par l'attraction ou la répulsion des aimants temporaires, qui se forment par la transmission du courant galvanique à travers les spires des bobines, un mouvement circulaire, ou de va-et-vient continu, ou de va-et-vient rectiligne. Supposons que d'unc manière quelconque on arrête la machine en l'empêchant de prendre son mouvement obligé. En interposant, dans le circuit formé par les bobines et la pile, un galvanomètre magnétique, on voit, au même moment que le courant s'établit, l'aiguille dévier de sa direction primitive et s'arrêter à l'est ou à l'ouest, en formant un certain angle avec le méridien magnétique. On sait que cet angle dépend de la force du courant, et que, vice versa, on peut exprimer la mesure de cette force par une certaine fonction de l'angle de déviation, fonction qu'on doit connaître d'avance et qui dépend de la forme et de la disposition particulière du multiplicateur. Au reste, il ne s'agit ici que d'un galvanomètre quelconque, qui nous donne une mesure exacte de la force ou intensité du courant. En nommant i l'intensité du courant, k la force électromotrice d'un couple ou élément de la pile, n le nombre des éléments qu'elle contient, et ρ la résistance totale du circuit, y compris les résistances des bobines, du multiplicateur et de la pile, nous avons, d'après la loi connue de Ohm,

$$i = \frac{nk}{\rho}.$$

L'effet électrochimique ou électrolytique qui a lieu dans la pile ou la quantité totale de zinc, dissoute dans un certain temps, est, comme nous savons, comme la force du courant multipliée par le nombre des couples. Cette quantité étant q, nous avons

$$q = ni = \frac{n^2k}{\rho}.$$

- 3. Dans l'état d'arrêt de la machine, état que nous avons supposé, les quantités i et q sont entièrement indépendantes de toute construction particulière. Il est indifférent qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas des barres de fer doux dans le creux des bobines, et même ces dernières n'entrent dans nos formules, que par la résistance que le fil d'archal dont elles se composent, offre au passage du courant. Cependant, entre les pôles des aimants, qui font partie de nos systèmes, il existe des attractions et des répulsions magnétiques, qui sont la source de notre force motrice, mais qui, pour le moment, sont mécaniquement empêchées de s'exercer et d'agir. Pour calculer ces forces magnétiques, il faut recourir aux lois suivantes, qui font partie des lois des électro-aimants, lois que, dans un travail commun, M. Lenz et moi nous avions réussi à trouver au moyen de nombreuses expériences, savoir :
- 1°. Qu'à conditions égales, la force magnétique d'un électro-aimant est comme la force du courant, multipliée par le nombre des tours ou spires de la bobine enveloppante;
- 2°. Que l'attraction de deux électro-aimants est comme le produit de leurs forces magnétiques, ou en supposant

que ces forces soient produites par des courants d'égale intensité, comme le carré de cette intensité.

Les cas plus compliqués de l'inégalité des courants, des bobines et des dimensions des noyaux de fer dans les deux systèmes, se réduisent facilement à ce cas simple que nous avons supposé. Quant aux résultats, il n'y a de différence que par la valeur des constantes qui entrent dans les formules. Soient donc β le nombre des spires que contiennent les bobines du système fixe, et également celui des bobines du système mobile, m le magnétisme total des électroaimants de l'un ou de l'autre système, enfin μ la somme de leurs attractions mutuelles; nous aurons

$$(3) m = \beta i = \frac{\beta nk}{\rho}$$

et

(4)
$$\mu = m^2 = \beta^2 i^2 = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{\rho^2}.$$

4. A cette expression, on devrait encore, comme on le conçoit, ajouter un certain coefficient variable qui dépendrait de la distance des pôles, ou de la position dans laquelle on suppose les aimants fixés. A chaque variation de position, la force d'attraction étant une autre, on peut considérer cette dernière comme une fonction de cette position, ou, ce qui revient au même, comme une fonction du chemin parcourus. a étant la distance de deux pôles fixes ou plutôt le chemin que les pôles décrivent d'une rencontre

à l'autre, on a $\int_0^{\infty} \mu ds$ pour l'expression générale de l'attraction totale que les deux systèmes exercent l'un sur l'autre, pendant chaque période de changement des pôles ou d'interruption du courant. La fonction $\mu = \varphi$ (s) offrirait probablement une expression très-compliquée si elle devait être complétement développée. Heureusement que la considération de l'équilibre de notre machine en mou-

vement nous dispense d'entrer plus amplement dans la nature de cette fonction. Aussi dirons-nous seulement qu'il est connu que la valeur de μ décroît rapidement à mesure que s, ou la distance des pôles, augmente, et que la force coercitive des aimants, qui les empêche de prendre instantanément la force d'attraction due à leur position, contribue à compliquer plus encore cette fonction en v introduisant la vitesse ν , avec laquelle le changement de position a lieu.

Le galvanomètre magnétique, interposé dans le circuit des bobines et de la pile, accuse un phénomène qui a paru bien singulier à la première observation, et qui consiste en ce que la déclinaison de l'aiguille, occasionnée par la force du courant, commence à diminuer aussitôt que la machine se met en mouvement, et que l'aiguille recule d'autant plus que la vitesse de la machine augmente. Cette vitesse étant devenue uniforme, l'aiguille reste stationnaire ou ne fait que de petites oscillations, que, par des moyens connus, on peut diminuer autant qu'on veut. En ralentissant la marche de la machine, en lui opposant une plus grande résistance, l'aiguille avance de nouveau. Cette diminution de la déviation de l'aiguille peut être attribuée en partie au commutateur qui fait partie de la machine, et qui, comme nous l'avons dit plus haut, fonctionne de manière à interrompre le courant ou à changer sa direction chaque fois que les pôles des deux systèmes se rencontrent. Mais comme on peut à volonté réduire le temps dû aux interruptions du circuit, l'influence du commutateur sur l'affaiblissement du courant, affaiblissement qui est accusé par la diminution de la déviation de l'aiguille, pourra être négligée sans aucun inconvénient.

5. L'affaiblissement du courant, qui a lieu pendant le mouvement de la machine, ne peut être attribué qu'aux effets des contre-courants magnéto-électriques, auxquels chaque changement dans la position relative des deux sys-

tèmes dont consiste notre machine, donne naissance. Ces contre-courants sont de même nature que les courants galvaniques, de sorte que, d'après la direction dans laquelle ils agissent, leurs effets s'additionnent ou se compensent; l'existence de ces contre-courants magnéto-électriques n'est pas une hypothèse arbitraire, mais un fait constaté, tant par la théorie que par de nombreuses expériences. Je ne répéterai pas ici les expériences instituées par moi à cet effet. Elles se trouvent toutes décrites dans mon Mémoire sur l'application de l'électromagnétisme au mouvement des machines, page 44, etc. Le fait est qu'une machine électromagnétique en mouvement représente en même temps une machine magnéto-électrique, qui engendre un courant opposé à celui de la pile. Pour apprécier l'effet de ces courants, et afin de pouvoir les soumettre au calcul, il faut recourir aux lois suivantes, qui nous font voir :

Que la force électromotrice des courants magnéto-électriques, développée dans une bobine soumise à l'influence d'un aimant permanent ou temporaire, est:

- 1°. Comme la force magnétique mise en jeu;
- 2°. Comme le nombre des spires que contient la bobine;
- 3°. Comme la vitesse du changement de position de l'aimant, par rapport à la bobine.

Quoique ces lois aient été confirmées par de nombreuses expériences, il faut cependant observer que, conformément à une communication plus récente, que j'ai faite à la Classe dans sa séance du 6 février 1846 (1), la force électromotrice des courants magnéto-électriques est en même temps une fonction de la résistance du circuit. Les expériences par lesquelles j'ai établi ce fait n'ont été entreprises que dans un but spécial; cependant ma manière d'envisager ce fait et son interprétation n'admettent pas de doute, qu'il ne

⁽¹⁾ Bulletin de la Classe physico-mathématique, tome V, page 97.

soit susceptible d'une signification toute générale. Les formules que nous allons donner sur l'effet des machines électromagnétiques éprouveront, il est vrai, quelque modification, dès qu'on aura mieux éclairei et précisé l'influence qu'a sur la force électromotrice la résistance du circuit; cependant les expériences faites à ce sujet laissent entrevoir que cette influence n'est pas assez considérable pour nous arrêter dans la marche que nous allons suivre.

- 6. Un point, non moins digne d'être remarqué, concerne la troisième des lois susmentionnées, qui, à la rigueur, ne pourrait pas être admise, à moins qu'on ne fasse abstraction de la force coercitive de l'acier et même du fer doux; force mystérieuse dont nous savons seulement qu'elle empêche ces métaux de se magnétiser instantanément au degré voulu. La force électromotrice du contre-courant magnéto-électrique n'est donc pas exactement proportionnelle à la vitesse de notre machine, et la conséquence en est qu'en dépassant certaines limites, les résultats des expériences ne s'accordent pas parfaitement avec celles du calcul. Eh bien, il n'y a pas de raison pour que les machines électromagnétiques soient sous ce rapport favorisées plus qu'aucune autre machine existante. Il n'y a pas de machine, quelle qu'elle soit, dont le travail ne soit pas influencé, plus ou moins, par des circonstances semblables, qu'il est difficile de soumettre rigoureusement au calcul, mais qui, cependant, ne font pas tort à la justesse de la théorie de ces machines. Il nous suffira d'introduire dans nos formules un coefficient x, pour exprimer l'influence inconnue qu'ont sur le contre-courant la qualité des noyaux de fer doux, leurs dimensions, et en général le système d'après lequella machine est construite.
- 7. Nous avions désigné par i l'intensité du courant, la vitesse de la machine étant égale à 0 : soient i' l'intensité du courant, la vitesse de la machine étant devenue uniforme, et i, l'intensité du contre-courant magnéto-électrique que

nous venons de définir; nous aurons

$$(5) i_i = i - i'.$$

Le magnétisme moyen m' des bobines ou des noyaux de fer doux de l'un ou de l'autre système, pendant le mouvement uniforme de la machine, sera donc, d'après ce que nous avons dit plus haut,

$$(6) m' = \beta i',$$

et l'intensité du contre-courant,

(7)
$$i_{r} = \frac{x \cdot m' \cdot \beta \cdot \nu}{\rho},$$

formule où ν exprime la vitesse uniforme de la machine, et ρ, comme nous l'avons dit plus haut, la résistance totale du circuit, y compris celle de la pile. Ce circuit est identique pour les deux courants, savoir le courant galvanique et le courant magnéto-électrique, qui agissent dans le même conducteur simultanément et en sens opposé. Pour fixer les idées, on peut considérer les bouts des bobines combinées comme l'origine de ce dernier courant, tandis que les deux pôles de la batterie sont l'origine du courant galvanique.

Des formules (5), (6), (7), données ci-dessus, nous tirons

(8)
$$i_{,}=\frac{\times \beta^{2}i'v}{i\rho},$$

(9)
$$i' = \frac{i\rho}{\rho + \kappa \beta^{2} \rho},$$

et en mettant $i = \frac{nk}{\rho}$ (formule 1),

$$(10) i' = \frac{nk}{\rho + x \beta^2 \nu},$$

$$m' = \frac{\beta nk}{\rho + \kappa \beta^2 \nu},$$

(12)
$$v = \frac{\beta nk - m'\rho}{m'\kappa\beta^2}.$$

8. Les considérations faites jusqu'à présent s'appliquent à la conception la plus générale d'une machine électromagnétique et n'exigent aucune connaissance de sa construction particulière. Pour y appliquer les principes généraux du travail mécanique, il ne nous faut non plus ni cette connaissance, ni celle de la variation périodique de la force motrice. D'après ces principes, il est connu que dans chaque machine, quelle qu'elle soit, la somme du travail moteur est égale à la somme du travail résistant pendant le mouvement uniforme de la machine, ou, plus généralement parlant, pendant chaque période du mouvement où la machine reprend de nouveau sa vitesse initiale. Ceci 🗦 n'exclut donc pas les machines à mouvement alternatif, rectiligne ou circulaire; non plus que celles où les forces motrices ou résistantes sont des fonctions non-seulement du chemin parcouru, mais encore de la vitesse; enfin, non plus les machines où il y a des mouvements brusques et des chocs. Les pertes de travail ou de force vive qui ont lieu dans ce dernier cas, et qui sont absorbées par les déformations des corps rigides ou imparfaitement élastiques, ou par la communication de la force vive à d'autres masses étrangères, peuvent être toujours considérées comme faisant partie des travaux résistants, tant comme résistances stériles ou nuisibles, tels que, par exemple, les frottements, etc., que comme résistances utiles, par exemple dans les forges ou les moulins à pilons, etc. Si donc, quant au principe susmentionné, nos machines électromagnétiques ne sont pas des machines exceptionnelles, elles ne le sont pas non plus par rapport à un autre principe, non moins important. Soit qu'on les construise à rotation continue ou à mouvement alternatif, elles jouissent toujours de la propriété d'être susceptibles d'un maximum d'effet utile, propriété à laquelle participent la plupart des machines, vu qu'il n'y a presque aucun cas où, parmi les forces agissantes, soit résistantes, soit motrices, il n'y en

ait pas au moins quelques-unes qui soient des fonctions de la vitesse. Si nous voyons nos machines électromagnétiques acquérir, plus ou moins rapidement, une vitesse toute uniforme ou périodiquement uniforme, et en même temps l'aiguille du galvanomètre prendre une position stable, nous en concluons qu'il y a alors égalité du travail moteur et du travail résistant. Nous pouvons donc substituer l'un à l'autre, et, comme il est permis de transporter les moments de la résistance à un point quelconque du système mobile, de même qu'au point d'attraction magnétique, mettre

$$R = \mu'$$

et

(14)
$$Rv = \mu' \cdot v,$$

c'est-à-dire substituer à la résistance R l'attraction magnétique moyenne μ qui a lieu pendant le mouvement de la machine.

9. Conformément à ce que nous avons dit plus haut (4), nous avons

$$(r5) R = \mu' = m'^2$$

ou (*voir* 11)

(16)
$$R = m'^{2} \frac{(\beta nk)^{2}}{(\rho + \kappa \beta^{2} v)^{2}},$$

et en désignant par T le travail de la machine,

(17)
$$T = R_0 = \frac{\beta nkm' - \dot{m}'^2 \rho}{\kappa \beta^2},$$

ou

(18)
$$T = \frac{\beta nk\sqrt{R} - R\rho}{\kappa \beta^2},$$

ou

(19)
$$T = \frac{\nu (\beta n k)^2}{(\rho + \kappa \beta^2 \nu)^2}.$$

L'équation (18) nous montre qu'en prenant R sur l'axe des abscisses, c'est-à-dire en considérant le travail de

la machine comme fonction de la résistance, le travail es exprimé par les ordonnées d'un arc parabolique dont l'axides abscisses est une corde de la parabole. La courbe, au contraire, qui représente le travail comme fonction de la vitesse (19), est une courbe du troisième ordre, qui a pour asymptote l'axe des abscisses.

Dans l'un ou l'autre cas, le travail a, comme il s'entend, un maximum qu'on obtient en tirant des équations

$$\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{R}} = \mathbf{0},$$

$$\frac{d\mathbf{T}}{d\mathbf{r}} = \mathbf{0},$$

les valeurs R_o . v_o correspondant au maximum du travail T_o , savoir :

$$R_o = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{4 \epsilon^2}$$

et

$$v_{\bullet} = \frac{p}{\kappa \beta^2},$$

et en substituant ces valeurs dans les équations (18) ou (19),

$$T_o = \frac{n^2 k^2}{4 \rho^2}$$

10. En comparant l'équation (20)

$$R_o = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{4 \rho^2}$$

avec l'équation (4), art. 3,

$$\mu = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{\rho^2},$$

nous voyons que, pour obtenir le maximum de travail, la somme des forces résistantes de la machine doit être réglée de manière à être égale à la quatrième partie de la moyenne attraction des aimants à l'état de repos (art. 4).

11. En considérant l'équation (18), art. 9,

$$T = \frac{\beta nk\sqrt{R} - R\rho}{\kappa \beta^2},$$

on voit que T' devient égale à o en mettant R = o et

$$R = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{\rho^2}.$$

Dans le premier cas, on a $\nu = \infty$ (16), c'est-à-dire qu'en faisant abstraction de toute résistance, même de celle de l'air, la vitesse devient infiniment grande en même temps que l'intensité du courant devient i' = 0. La machine marche alors uniquement en vertu de la force vive qu'elle a acquise, et sans l'aide d'aucune action magnétique. On voit donc qu'il faut une vitesse infiniment grande pour que l'intensité du contre-courant magnéto-électrique devienne égale à celle du courant de la pile. Dans l'autre cas,

$$R = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{\rho^2},$$

v devient de même égale à o, si les forces résistantes sont égales à la moyenne force attractive des aimants temporaires à l'état de repos de la machine.

12. Le maximum de travail dont une machine électromagnétique est susceptible, et qu'il est du plus haut intérêt de connaître,

$$T_{o}=\frac{n^{2}k^{2}}{4\rho x},$$

est une expression d'une extrême simplicité et bien remarquable, en ce qu'il n'y entre aucun élément qui soit
dépendant de la construction particulière de la machine,
de la manière dont on combine les bobines, etc. En effet,
les bobines n'ont aucune influence sur ce maximum de travail par le nombre des spires qu'elles contiennent, mais
seulement par la résistance qu'elles offrent au passage du
courant. Si, d'un côté, le nombre des éléments de la pile,
et, de l'autre, la résistance totale du circuit restent les
mêmes, on peut augmenter ou diminuer le nombre des
spires autant qu'on veut, sans faire subir le moindre changement au maximum du travail. Cependant on a dans son

pouvoir de changer à son gré les éléments de ce travail, savoir la force et la vitesse. En considérant les équations (20) et (21)

$$R_o = \frac{\beta^2 n^2 k^2}{4 \rho^2}$$

et

$$u_o = \frac{\rho}{\kappa \, \beta^2},$$

on voit que le carré du nombre des spires β² ne disparait, dans l'expression du travail R_oν_o, que parce que β' se trouve comme facteur du numérateur, dans l'expression de la force ou de la résistance, et comme facteur du dénominateur dans l'expression de la vitesse. En prenant des fils de différentes longueurs et épaisseurs, mais calculés de manière à être équivalents, par rapport à la résistance qu'ils opposent au passage du courant, on peut donner aux bobines un nombre plus ou moins grand de spires. En augmentant ce nombre, on augmente la force de la machine en proportion du carré de ce nombre ; mais en même temps la vitesse se diminue dans la même proportion. En diminuant le nombre des spires, on diminue la force, mais on augmente la vitesse. Ceci n'est pas une déduction purement théorique; avant de trouver que c'était une loi, nous l'avions constaté comme expérience. La résistance totale étant composée de la résistance de la pile et de celle des bobines, on pourrait encore varier les éléments du travail en variant ces deux résistances, à la condition que leur somme restât la même. En cas, par exemple, qu'on voulût augmenter la résistance des bobines, il faudrait augmenter en même temps la surface des éléments de la pile. Le travail maximum de la machine resterait toujours le même.

L'art des machines n'est autre chose que l'art de la transformation du travail. La plupart des forces motrices, de même que la plupart des forces résistantes, étant, comme nous l'avons indiqué plus haut, des fonctions de la vitesse, il y a pour chacune de ces forces une certaine vitesse qui, d'un côté, correspond au maximum d'effet, et de l'autre au minimum de dépense. S'il s'agit de transmettre le mouvement d'un point à l'autre, de manière à imprimer à ce point la vitesse conforme au maximum d'effet utile, on se sert, comme on sait, d'engrenages, de poulies à courroies, de leviers et d'autres moyens de transmission. En employant l'électromagnétisme comme force motrice, on peut se passer de ces moyens de transmission, et varier les éléments du travail en donnant immédiatement au moteur la vitesse convenable.

13. Dans le calcul de l'effet des machines, les dépenses pour l'entretien de la force motrice sont, sous le point de vue industriel, de la plus haute importance. Eh bien, dans nos machines électromagnétiques, nous pouvons lire à chaque instant, au limbe du galvanomètre, les frais d'entretien qu'elles exigent, et qu'il est facile d'introduire dans nos formules. En effet, nous savons que ces frais d'entretien, abstraction faite de tous les faux frais, sont proportionnels à l'intensité du courant, multipliée par le nombre des couples dont consiste la pile, art. 2, formule (2). En représentant par q'_0 ces frais d'entretien, nous avons

$$q_0' = ni',$$

et en substituant pour i' sa valeur (10),

$$i'=\frac{nk}{p+\kappa\beta^2\nu},$$

et pour v la valeur de

$$\rho_0 = \frac{\rho}{\kappa \beta^2},$$

nous obtenons

$$i'_{\bullet} = \frac{nk}{2\rho}$$

et

$$q'_{\bullet} = \frac{n^2k}{2\rho},$$

$$T_{o} = \frac{kq'_{s}}{2\pi}.$$

Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, T. XXXIV. (Avril 1852.)

30

- 14. Cette dernière formule (25) résume le fait important que, quoique les forces agissantes des machines électromagnétiques soient bien compliquées, et quoique ces forces elles-mêmes soient d'une nature toute différente de celle des autres forces employées au mouvement des machines, ni cette loi générale de la réciprocité de la force et de la vitesse, ni celle de la proportionnalité des dépenses et du travail, ne s'y démentent. Cependant on ne doit pas perdre de vue que, dans la formule (25), la force électromotrice de la combinaison voltaique dont on se sert, entre comme facteur, et qu'en conséquence il est avantageux de choisir, pour la construction de la pile, les métaux doués de la plus grande puissance électromotrice. Une livre de zinc par exemple, dissoute dans une batterie de Grove, nous donne 1 3 plus de travail qu'une livre de zinc dissoute dans une batterie de Daniell.
- 15. En divisant la quantité de travail par la dépense, on obtient une expression très-importante dans la mécanique industrielle: c'est l'effet économique, ou ce que les Anglais appellent duty. En désignant par E cet effet économique, nous avons

(26)
$$E = \frac{T_o}{q_o'} = \frac{k}{2x}.$$

Il faut remarquer que cette formule n'exprime pas l'esseutile pur, To étant le travail total, y compris le travail utile et le travail nuisible ou stérile. Cependant cette expression nous sait voir que l'esset économique est entièrement indépendant de la disposition de la batterie, de même que de celle des bobines, et qu'il ne contient qu'une fraction dans laquelle la force électromotrice se trouve au numérateur, et z au dénominateur, c'est-à-dire ce coefficient qui dépend, comme nous l'avons dit plus haut, de la sorce coercitive du ser doux et de la construction de la machine en général. Pour le même genre demachines électromagnétiques et pour la même combinaison voltaïque, le maxi-

mum de l'effet économique est donc une quantité constante qui ne dépend ni de l'épaisseur des fils, ni de celle des bobines enveloppantes, ni de la surface, ni du nombre des couples voltaïques que contient la pile. En passant d'un genre de machine à un autre, en comparant, par exemple, les machines à mouvement circulaire continu avec celles à mouvement alternatif, ce ne sera peut-être que le coefficient z qui en sera affecté.

16. Dans l'expression du maximum de travail (22),

$$T_o = \frac{n^2 k^2}{4 \rho x},$$

on peut considérer T_o comme fonction du nombre n des couples de la pile. Soient σ la surface totale de la pile, λ la résistance de l'unité de surface d'un couple, enfin λ' la résistance des bobines; nous avons

$$\rho = \frac{n^2\lambda}{5} + \lambda'$$

et

$$T_{o} = \frac{\sigma n^{2}k^{2}}{4 \times (n^{2}\lambda + \lambda'\sigma)}.$$

Nous voyons par cette formule que le maximum de travail qu'on obtient par une pile à surface totale donnée s'accroît avec le nombre des éléments ou avec la diminution de leur surface. En supposant $n^2 \lambda$ devenu assez grand Pour pouvoir négliger le terme $\lambda' \sigma$, nous avons, comme li mite du travail maximum,

$$T_{o} = \frac{\sigma k^{2}}{4 \times \lambda},$$

et comme limites de la force et de la vitesse, de même comme limite de l'intensité du courant, Cette intensité est, comme on voit, la moitié du courant maximum d'un seul couple, dont le fil conjonctif est assez épais pour que sa résistance puisse être mise égale à o.

17. D'après les lois des électro-aimants, on obtient le maximum d'aimantation en donnant à la pile un arrangement tel, que sa résistance devienne égale à celle des bobines, ou que

$$\lambda' = \frac{n^2\lambda}{\sigma}.$$

En mettant dans la formule (22)

$$\rho = \frac{2n^2\lambda}{\sigma},$$

on obtient

$$T_o = \frac{\sigma k^2}{8 \pi \lambda},$$

c'est-à-dire la limite du travail mécanique qu'une pile à surface donnée peut produire (28) n'est que le double du travail qu'on obtient en donnant aux électro-aimants leur maximum d'aimantation. En même temps, ce sera la disposition à faire lorsqu'il s'agit de donner à une machine électromagnétique la plus grande force, sans s'éloigner du maximum de travail.

En mettant dans l'équation (21) $\nu_0 = \frac{\rho}{\kappa \beta^2}$,

$$Q=\frac{\lambda'\sigma+n^2\lambda}{\sigma},$$

on obtient

$$\nu_{o} = \frac{\lambda' \sigma + n^{2} \lambda}{\kappa \sigma \beta^{2}},$$

formule qui nous montre que toutesois, en conservant le maximum de travail, la vitesse de la machine s'accroît si on augmenté n. Cependant, en pratique, il n'est pas avantageux de dépasser certaines limites de vitesse, parce qu'en

accélérant la marche de la machine, on augmente une partie des résistances nuisibles et l'on diminue l'esset utile.

18. En comparant les formules (1), art. 2, et (23), art. 13, on voit que

$$i=2i'_{0}$$

c'està-dire que l'intensité du courant primitif est double de celle qui correspond au travail maximum. Si, pendant la marche de la machine, on observe la déviation de l'aiguille, on voit facilement si cette déviation correspond ou non au maximum du travail. En cas que les circonstances permettent d'augmenter ou de diminuer à volonté les forces résistantes, par exemple, si le travail de la machine consiste à vaincre les frottements d'un frein dynamométrique ou à élever des poids à une certaine hauteur, on raleutira ou accélérera la vitesse de la machine en augmentant ou diminuant les frottements ou les poids, jusqu'à ce que l'o soit devenu égale à ½i. C'est seulement de cette manière que nous pouvons obtenir la vraie et exacte mesure comparative des effets des machines de dissérentes constructions.

19. Les lois des machines électromagnétiques s'appliquent, comme nous l'avons dit, à toutes les machines où l'électromagnétisme sert de moteur, quelle que soit leur construction. C'est donc la généralité de ces lois qui nous donne le droit d'aborder la grave question sur l'avenir de l'électromagnétisme comme force motrice appliquée à l'industrie. Cette question ne peut pas, à l'heure qu'il est, être considérée comme définitivement résolue, mais c'est un pas en avant que de l'avoir fait sortir de son état flottant et de lui avoir imprimé un caractère tranché et précis. C'est ce que nous avons fait il y a dix ans, et c'est ce qui a mis un terme à nos travaux. Nous avons cédé aux inflexibles lois de la science et aux résultats de l'expérience, en abandonnant sans regret nos aperçus, qu'au commencement de

nos travaux personne n'avait le droit de qualifier comme illusions.

D'après l'état actuel de nos connaissances, le magnétisme et l'électricité n'ont pas de chance favorable d'être appliqués à l'industrie comme forces motrices. L'effet mécanique ou le travail que ces forces sont susceptibles de produire, est en considération des dépenses qu'exige leur entretien, beaucoup inférieur à celui des autres moteurs usuels. Les formules que nous avons données se prononcent d'une manière si décisive, qu'il n'y a de succès à attendre que de la plus grande valeur à donner à la fraction *- Or, d'un côté, il faut inventer une nouvelle pile, découvrir une nouvelle combinaison voltaïque, dont la force électromotrice surpasse de beaucoup celle de la pile de Grove, et dont l'emploi soit aussi simple, que celui de cette dernière est difficile et coûteux. De l'autre côté, il n'est nullement impossible qu'un jour une machine électromagnétique soit inventée, dans laquelle la quantité x soit assez petite pour donner à la fraction d'une valeur plus considérable qu'on ne l'avait obtenue jusque-là. Cependant il s'en faut de beaucoup que l'on soit arrivé à donner à l'électromagnétisme, comme force motrice, une signification industrielle. En aucun cas, on ne parviendra à obtenir d'une livre de zinc un plus grand effet utile en augmentant seulement, comme on a cru pouvoir le faire, les dimensions des machines d'un même système (1). Pour le moment, il ne nous resterait donc que la chance de diminuer les frais d'entretien, en utilisant avantageusement les produits électrochimiques de la pile. Pour fixer

⁽¹⁾ Pendant l'impression de ce Mémoire, on a reçu la nouvelle que le professeur Page, de Washington, avait résolu le problème dont nous nous occupons. L'entretien d'un cheval électromagnétique coûte moins que celui d'un cheval à vapeur dans les meilleures machines à vapeur. Cette nouvelle aurait pu nous faire supprimer les lignes que nous venons d'écrire.

les idées, supposons qu'on utilise le sulfate de zinc qui se forme dans la pile, en le transformant en carbonate de zinc pour l'employer dans la peinture, au lieu de la céruse, et qu'en même temps on donne à la pile de Daniell une disposition conforme aux procédés de la galvanoplastie, pour obtenir, au lieu du cuivre brut ou en déchets qu'il fallait refondre, du cuivre façonné qui ait une valeur supérieure. Contre l'application d'un tel système d'économie, il n'y aurait rien à redire; cependant observons que les procédés de galvanoplastie que nous proposons d'utiliser simultanément avec le travail mécanique, que ces procédés ne pourraient plus suivre leur train ordinaire. En effet, dans ces procédés, on emploie ordinairement des conducteurs assez épais pour que leur résistance puisse être négligée. La production totale de cuivre sera donc représentée, dans ce cas, par

 $\frac{k\sigma}{\lambda}$.

En activant par la même pile à surface totale σ une machine, la production de cuivre ne sera que

$$\frac{n^2k\sigma}{2(n^2\lambda+\sigma\lambda')},$$

ou dans le cas que la machine exerce son maximum de force,

 $\frac{k\sigma}{4\lambda}$,

c'est-à-dire que, dans ce cas, nous ne pouvons produire que le quart de la quantité de cuivre que nous obtiendrions dans le même temps par les appareils ordinaires. En construisant les bobines de manière que leur résistance puisse être négligée, on obtient

 $\frac{k\sigma}{2\lambda}$

ou la moitié de la quantité maximum de cuivre qu'une sur-

face donnée σ peut fournir. Conformément à ces conditions, le travail de la machine sera

$$T_{o} = \frac{k^{2} \sigma}{4 \times \lambda}.$$

- 20. Dans mes nombreuses expériences sur les machines électromagnétiques, loin d'avoir pu, ni même sérieusement voulu déterminer rigoureusement ou même approximativement la quantité absolue de zinc qu'il faut dissoudre pour produire l'unité de travail, je ne suis pas même parvenu à déterminer la quantité relative à la construction particulière qui avait été choisie. Tant que j'avais gardé l'espoir de résoudre notre problème, uniquement en donnant de plus grandes dimensions aux électro-aimants, je n'ai pas cru nécessaire de faire des recherches dans cette voie. Plus tard, après avoir reconnu de quoi il s'agissait principalement dans ces machines, j'ai reculé devant des travaux pénibles, qui n'auraient eu pour résultat que d'apprendre, par des mesures exactes, ce qu'avait fait entrevoir l'aperçu le plus superficiel, savoir, que l'entretien de ce moteur est infiniment plus coûteux que celui des moteurs usuels. Cependant on a fait de plusieurs côtés des tentatives pour se mettre au fait de la quantité de travail qu'on peut définitivement obtenir par la dissolution d'une certaine quantité de zinc. Je ne citerai ni les auteurs de ces tentatives ni les résultats qu'ils ont obtenus et qui ne méritent aucune confiance, vu que, dans les expériences qui servent de base, on est parti de principes erronés et on n'a tenu aucun compte du travail maximum dont nos formules ont relevé l'importance. Il me semble qu'il vaut mieux ne pas avoir des chiffres du tout que d'en avoir de faux.
- 21. Il serait de la plus haute importance de savoir s'il y a une relation définie entre le travail mécanique et l'action électrochimique. Dans les derniers temps, on a commencé à discuter cette question, mais au lieu de la résoudre, on s'est arrêté à des aperçus vagues. M. Liebig, dans ses Lettres

chimiques, page 116, émet l'hypothèse, que les travaux développés dans une machine électromagnétique par l'électro-oxydation d'une certaine quantité de zinc, et dans une machine à vapeur par la combustion d'un même poids de charbon, sont réciproques des poids atomiques de ces deux substances. Cette hypothèse, n'étant fondée ni sur des expériences ni sur des calculs, n'a aucune valeur. Si un jour elle se réalisait, ce serait un progrès immense qu'aurait fait la science.

Relativement à l'application de la chaleur au mouvement des machines, on est peut-être plus avancé. On sait au moins, par de nombreuses expériences, que telle et telle quantité de charbon peut, par sa combustion, transformer telle et telle quantité d'eau en vapeurs de telle et telle tension, et l'on est ainsi à même de calculer la force vive qu'on peut obtenir par l'expansion de cette vapeur. C'est là la limite qu'on ne pourra pas franchir, quelque perfectionnement qu'on fasse à la machine à vapeur. Pour toutes les recherches ultérieures, c'est un grand avantage que d'avoir une telle limite. Cependant, ici, elle n'est que l'équivalent dynamique de la chaleur appliquée à la production de la vapeur d'eau. Elle n'exprime pas l'équivalent théorique, et est bien loin d'avoir cette signification générale et toute définie, du travail mécanique provenant d'une chute d'eau, d'un poids tombant d'une certaine hauteur, ou enfin de la force musculaire. Les expériences connues de M. Joule et les recherches théoriques de M. Clausius (1) paraissent être, sous ce rapport, d'un très-grand intérêt, et il serait bien à désirer qu'on eût bientôt de pareilles recherches sur l'effet dynamique absolu de l'électricité.

22. Si nous comparons la formule que nous avons obtenue pour le travail maximum, savoir:

$$T_o = \frac{n^2 k^2}{4 \rho x},$$

⁽¹⁾ Annales de Poggendorff, tome LXXIX, page 368.

avec l'expression que MM. Joule et Lenz ont trouvée pour la quantité de chaleur développée dans une portion métallique d'un circuit galvanique, expression qu'on peut, comme M. Poggendorff l'a montré, étendre au circuit total, et à laquelle on peut donner la forme

$$\frac{n^2k^2}{\rho}$$
 (*),

on trouve l'accord le plus remarquable entre ces deux manifestations toutes différentes du courant voltaïque. En effet, il n'y a, dans l'expression du travail, que le facieur par lequel elle diffère de celle de la chaleur. Nous avons expliqué plus haut la signification de ce facteur, qui n'a aucun rapport avec la disposition de la pile. Pendant que la machine exerce son travail maximum, l'intensité du courant est réduite à la moitié de l'intensité primitive. La résistance des bobines étant la même avant et pendant le mouvement, cette diminution de l'intensité ne peut être attribuée qu'à la diminution proportionnelle de la force électromotrice. Eh bien, nous avons alors exactement l'expression

 $\frac{n^2 \dot{k}^2}{4 \rho}$

pour la quantité totale de chaleur développée dans le circuit pendant le mouvement qui correspond au maximum de travail, quantité qui n'est que le quart de la quantité primitive de chaleur.

Cette parité ou plutôt cette proportionnalité admirable entre la chaleur et le travail développé par le courant, ne nous donne cependant pas le droit de parler, comme l'a fait M. Joule, d'une transformation de la chaleur en travail

^(*) Dans le Mémoire de M. Poggendorff (Annales, t. LXXIII), k signific la force électromotrice totale de la pile; chez nous, cette force électromotrice est exprimée par nk.

mécanique; non plus que d'identifier, sans s'appuyer sur les expériences plus concluantes que celles de M. Joule, les travaux produits par l'unité de chaleur dans une machine à vapeur et dans une machine électromagnétique. Cet accord ne nous donne pas le mot de l'énigme, mais nous renvoie au contraire à quelque chose d'incompris et d'inconnu. « Dans la pile fermée, ai-je dit à une autre occa-» sion (1), les effets électrolytiques, thermiques, de pola-» risation électromagnétique, et enfin les effets dynamiques » existent simultanément, à même droit et dans la même » proportion. Si l'on parvient un jour à exprimer par les » mêmes unités ces effets différents, on trouvera probable-» ment que la force engendrée et soutenue par le contact » est une quantité aussi constante que la force vive d'un. » système de points matériels qui se trouve en mouvement. » Il ne s'agirait alors que de transformer, autant que pos-» sible, en effet utile ces différentes manifestations du » courant, de même que dans l'art des machines, il s'agit » de diminuer, autant que possible, cette partie de la force » vive dépensée à vaincre des résistances ou à produire des » essets étrangers à l'effet utile. »

23. Au commencement de mes travaux, il y a environ seize ans, où on ne savait rien encore des lois des électroaimants, les machines électromagnétiques n'avaient pu être construites que par tâtonnement. Ces lois ayant été trouvées par une suite de travaux entrepris par M. Lenz et moi, travaux que l'insuffisance des moyens dont la science pouvait disposer alors rendait bien pénibles, la première conséquence que la découverte de ces lois a eue, ne fut autre que d'induire dans des erreurs tous ceux, et je ne m'en excepte pas, qui s'occupaient ou s'intéressaient à ce nouveau moteur. En effet, en voyant d'un côté l'attraction magnétique illimitée qu'on obtient d'une quantité donnée

⁽¹⁾ Bulletin scientifique, tome VIII, no 17.

de zinc oxydé dans la pile, et de l'autre, cette attraction agissant comme le carré des courants ou plutôt comme le carré des magnétismes produits, les attentes les plus exagérées, quant aux essets de notre moteur, parurent parsaitement justifiées. Qui aurait pu prévoir alors que des électro-aimants, exercant une immense attraction l'un sur l'autre, ne devaient être rangés que dans la catégorie des leviers ou d'autres mécanismes simples, ou de ce paradoxe hydrostatique qui a donné naissance à la presse hydraulique et à la machine à colonne d'eau? que d'énormes électro-aimants, disposés de manière à agir comme force motrice, n'auraient pas plus d'effet dynamique que des électro-aimants tout faibles, et que la différence ne consisterait qu'à donner d'autres valeurs aux deux facteurs du travail, sans en affecter le produit? enfin, que les machines à gros aimants, exerçant une immense force, n'auraient qu'une vitesse réciproque de cette force? Les lois qui font l'objet de ce Mémoire, et qui ont été publiées en 1840, auraient pu mettre un terme à toute espérance séductrice.

- 24. Cependant il n'en fut pas ainsi, comme l'ont prouvé M. Steinheil, de Munich, qui même après la connaissance de ces lois, persista d'avoir trouvé le travail des machines électromagnétiques, augmentant à l'infini avec les dimensions de leurs organes, la consommation du zinc restant la même, et M. Wagner, de Francfort-sur-Mein, qui ne termina qu'en 1844 ses travaux laborieux, mais infructueux, et qui avaient été entrepris sous l'impression de la même erreur. Le jugement d'une Commission chargée par la Diète germanique d'examiner les travaux de M. Wagner n'a pu être que d'accord avec nos lois, grâce à la circonstance que M. Ettinghausen, de Vienne, savant tout à fait à la hauteur de la question, avait été nommé membre de ladite Commission.
- 25. Dans le troisième volume des Archives de l'électricité, de M. de la Rive, M. le chevalier Botto, de Turin, a

publié, page 395, un Mémoire, avec une Note additionnelle, Sur les rapports entre les effets dynamiques des machines électromagnétiques et les dimensions de leurs organes, page 410. On trouve dans cette Note le résumé de trois expériences faites avec une machine électromagnétique, dans le but de comparer entre eux le travail obtenu et l'intensité du courant pendant le mouvement de la machine. L'intensité du courant, dans ces expériences, fut mesurée par la quantité de gaz mélangé, recueilli dans un voltamètre, et le travail évalué en kilogrammes élevés à 1 mètre de hauteur.

Voici ces expériences :

| · | ıre expér. | 2e expér- | 3e expér. |
|--------------------------------------|------------|-----------|-----------|
| Nombre des tours de la roue réduite | • | | |
| à l'uniformité | 74,00 | 44,00 | 23,00 |
| Nombre des demi-oscillations accom- | | | |
| plies par l'aiguille dans 1 minute. | 61,00 | 48,00 | 42,00 |
| Gaz mélangé, recueilli ou calculé en | | | • |
| centimètres cubes | 68,75 | 50,00 | 37,00 |
| Travail dépensé en kilogrammes, éle- | • | | |
| vés à 1 mètre | 117,92 | 70,63 | 33,00 |

M. Botto avait bientôt reconnu que les carrés des nombres de la troisième ligne étaient assez approximativement proportionnels aux nombres qui leur correspondent dans la quatrième ligne, et il en déduit la conclusion, qu'en faisant quelques changements dans les dimensions des électro-aimants, de même que dans celles de la pile, on obtiendrait un effet dynamique 130 fois plus grand que celui de la première expérience, et qui n'exigerait cependant qu'une dépense de zinc 30 fois plus grande.

Il y a donc dans cette conclusion une contradiction avec les lois des machines électromagnétiques, contradiction qui s'explique suffisamment par le sens que le savant de Turin attache au mot de travail. Les nombres de la troisième ligne de la Table, ou les poids élevés à 1 mètre de hauteur, ne représentent des travaux comparables entre eux qu'étant multipliés par les vitesses avec lesquelles ces poids ont été élevés à la hauteur donnée, ou avec les nombres correspondants de la première ligne, supposé toutefois que ces nombres soient proportionnels à ces vitesses. Il est à regretter que M. Botto, n'ayant pas tenu compte du maximum de travail, et ne nous ayant non plus éclairé sur quelques circonstances importantes de ses expériences, nommément sur la manière dont le courant a été affaibli pour obtenir les différents essets dynamiques, il est à regretter, dis-je, que ces expériences, étant du reste parsaitement d'accord avec nos lois sur l'attraction des électro-aimants, ne nous permettent aucune conclusion relative au travail des machines électromagnétiques.

26. Dans le tome LXXIII des Annales de Physique et de Chimie de M. Poggendorff, ce savant a publié un Mémoire lu à l'Académie royale des Sciences de Berlin, dans la séance du 25 novembre 1848, sous le titre : Considérations sur ce qui se passe dans le courant galvanique. Dans une Note qui se trouve page 347, M. Poggendorff dit qu'il n'a nullement l'intention de se mêler des applications pratiques du courant galvanique comme moteur, mais qu'il ne saurait supprimer la remarque, que dans tous les efforts de cette espèce parvenus à sa connaissance, on a manqué son but, en ce qu'on a cherché d'économiser mal à propos. « Si toutefois, continue M. Poggendorff, la force méca-» nique de l'électricité galvanique était susceptible d'une » application technique, on n'en pourrait attendre des » avantages, qu'en employant un courant tellement affaibli, » que son activité entretenue pendant des semaines entières » ne détériorerait la pile, ni n'occasionnerait beaucoup » de dépenses; et cela serait seulement atteint par l'emploi » d'une très-grande masse de fil d'archal. Il ne m'est connu » aucune expérience dans laquelle on ait agi exactement » d'après ce principe. » Après avoir calculé, qu'en employant un sil de cuivre de 46000 pieds de long et de 2 lignes d'épaisseur, et pesant 4570 livres, on affaiblirait le courant d'un couple de Grove de manière à n'être équivalent qu'à 14cc, 22 de gaz sulminant développés par minute, M. Poggendorss continue: « Certes, dit-il, on ne » pourra pas dire, à l'heure qu'il est, quel sera l'effet de » ce sil en l'employant avantageusement; mais il sera très- » près de l'effet qu'en général on pourra obtenir d'un sil » de cuivre de l'épaisseur donnée, et il est clair qu'après » avoir sait la première dépense pour la masse de cuivre, » à la vérité très-considérable, les frais d'entretien ne » seraient pas considérables, parce qu'en vingt-quatre » heures il n'y aurait que 2gr, 8 de zinc électro-oxydé dans » la batterie. »

J'ai été d'autant plus vivement surpris de retrouver ainsi sous une autre forme, mais encore en 1848, les erreurs susmentionnées de M. Steinheil et de M. Wagner, que je suppose que M. Poggendorff doit avoir eu connaissance de mon premier Mémoire (Annales, t. LI). Ces erreurs paraissant donc bien enracinées, je ne désire rien de plus que de voir les développements que je viens de donner, contribuer à les rectifier. Aussi ne puis-je répéter assez souvent que je ne suis parvenu aux lois du travail électromagnétique, qu'après avoir fait beaucoup d'expériences, précisément du genre de celles que M. Poggendorff réclame, et qu'après avoir trouvé en défaut, quant aux effets dynamiques, le principe sur lequel ce savant s'appuie, et qui n'a pu m'être inconnu, vu que c'est moi-même qui l'ai découvert.

27. Pour conclusion, je ne saurais passer sous silence la fausse interprétation de mes formules que donne M. Müller, professeur de Fribhurg en Brisgaw, dans l'espèce de répertoire qu'il vient de publier en allemand, sous le titre: Bericht über die neuest en Fortschritte der Physik. M. Müller m'impute d'avoir dit moi-même que mes for-

mules impliquent la condition que la pile soit disposée de manière à offrir la même résistance au passage du courant, que le reste de la chaine, savoir, à produire le maximum d'aimantation. Je ne sais pas où je puis m'être expriméainsi; ce n'est certainement pas dans le Mémoire que cite M. Müller, non plus que dans la Note additionnelle, dont il ne parait pas avoir eu connaissance. C'est précisément la remarquable simplicité de ces formules qui se prononce par le fait, que le travail mécanique maximum, ou plutôt l'effet économique, n'est nullement compliqué avec ce que M. Müller appelle les circonstances spécifiques des moteurs électromagnétiques. Ce savant n'a donc pas non plus voulu nous épargner l'occasion d'apprendre comment nous aurions dû faire pour parvenir plus vite à la solution de notre problème.

28. Je n'ai voulu citer que ce peu d'exemples d'erreurs commises, exemples que j'aurais bien pu multiplier encore; mais j'hésite à le faire dans un moment où l'Angleterre et l'Amérique se disputent la gloire d'avoir enfin incorporé l'électromagnétisme comme force motrice au domaine de l'industrie.

(15-25, novembre 1850.)

NOTE PRÉLIMINAIRE SUR LA MESURE DU COURANT GALVANIQUE PAR LA DECOMPOSITION DU SULFATE DE CUIVRE;

2 mainsmannmann

PAR M. JACOBI.

Dans mon Mémoire sur la Théorie des Machines électromagnétiques, que j'avais présenté à la Classe dans sa dernière séance, j'ai dit (art. 13) qu'on peut lire au limbe du galvanomètre la dépense théorique qu'exige l'entretien d'une machine électromagnétique pendant un temps donné. En me prononçant ainsi, je suis parti de la suppo-

sition généralement adoptée, que la remarquable loi de Faraday, sur la proportionnalité de la force du courant et de l'action électrolytique dans la pile, ait été rigoureusement prouvée. En interposant, comme je l'entends, un galvanomètre dans le circuit voltaïque, il est d'abord nécessaire que la loi de ce galvanomètre ou la relation qu'il y a entre les déviations de l'aiguille et les forces du courant, soit exactement connue. Je ne m'étendrai pas ici sur les différentes méthodes de mesurer les courants par le galvanomètre magnétique. On sait qu'à cet esset on se sert des boussoles à sinus ou des boussoles à tangentes, qu'en certains cas on peut se servir aussi de la balance de M. Becquerel, et qu'on peut enfin, par la méthode de M. Nervander et de M. Poggendorff, trouver une loi empirique pour exprimer avec assez d'exactitude la relation en question. Les dispositions pour l'exacte mesure des courants étant faites, il faut encore faire un pas ultérieur, pour donner au galvanomètre toute l'utilité pratique dont il est susceptible, et déterminer pour une ou plusieurs déviations l'action électrolytique qui leur correspond. La loi de Faraday aous mettrait alors à même, ou de calculer une Table contenant les déviations et les actions électrolytiques, ou le diviser immédiatement le limbe du galvanomètre en des parties correspondantes aux multiples d'une décomposition électrolytique, qu'on aura choisie pour unité. De cette manière, l'aiguille du galvanomètre accuserait immédiatement la quantité de zinc électro-oxydé dans chaque couple de la pile pendant vingt-quatre heures, ou quelque autre effet analogue. Cependant la vérification de la loi de Faraday rencontre d'immenses difficultés, dès qu'il s'agit de mesures exactes. Énumérer ces difficultés et en discuter toutes les causes, nous conduirait trop loin. La relation entre le galvanomètre chimique et le galvanomètre magnétique, quoiqu'elle ait été l'objet de beaucoup de recherches, n'a jamais été, d'après mon avis, établie avec la même exacti-

tude qu'on avait réussi à apporter dans les mesures du courant, au moyen de l'aiguille aimantée. Le voltamètre à plaques de platine ne pouvant être regardé qu'avec méfiance, depuis que j'avais fait connaître la résorption du gaz fulminant qui a lieu dans cet instrument (Bulletin de la Classe physico-mathématique, tome VII, page 161), j'ai cru pouvoir recourir aux décompositions du sulfate de cuivre, pour fixer l'unité du courant. Quoique cette substance n'ait pas, dans le sens de M. Faraday, le caractère d'une décomposition primaire, des expériences préalables, faites à cet égard, avaient donné des résultats assez satisfaisants. Cependant, n'ayant pas voulu me contenter de ces résultats, j'ai cru indispensable de commencer par l'examen du cas le plus simple. J'ai donc pris une cuve en verre, assez large, et remplie de sulfate de cuivre dissous en 3,5 parties d'eau, dans laquelle solution deux électrodes de cuivre, pesés d'avance sur une balance très-délicate, furent plongés après avoir été réunis dans un et même circuit, avec un galvanomètre très-délicat, un agomètre à fil de platine et un couple de Daniell. Le courant ayant été soutenu pendant quatre heures de suite à une déviation constante de 35 degrés au moyen de l'agomètre, voici les résultats que j'ai obtenus à différentes reprises :

| DATE des expériences. | PERTE de l'anode. | AUGMENTATION du poids du cathode. |
|--------------------------------|--|--|
| 10 août 1846 12 15 16 | gr 1,4986 1,4998 1,5038 1,5085 1,4865 | 81 1,4190 1,7211 1,4362 1,4525 1,4125 |

En regardant les quatre premières observations, on voit de suite que les effets de décomposition, au lieu de s'accorder jusqu'à une limite très-étroite, vont toujours en croissant, avec des différences beaucoup trop grandes pour pouvoir être attribuées à des fautes d'observation. Toutes les circonstances étant restées les mêmes, ce manque d'accord n'a pu provenir que de la plus grande concentration que la solution du sulfate de cuivre a acquise par l'évaporation spontanée de l'eau, évaporation facilitée par la haute température d'été et par la circonstance que le vase contenant le liquide n'avait été recouvert, pendant tout le temps des expériences, que d'une feuille de papier. En effet, la solution ayant été étendue de nouveau par une certaine quantité d'eau, l'expérience du 17 août, marquée d'un astérisque, fit immédiatement voir que les effets électrolytiques avaient diminué. Je n'ai pas pu continuer ces expériences, que je me propose de reprendre en temps opportun, en étendant en même temps mes recherches à l'influence que pourront avoir sur la décomposition du sulfate de cuivre, les dimensions et la configuration des électrodes, leur distance, la température du liquide, etc. Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus m'ont fait abandonner pour le moment le projet de me servir de la décomposition du sulfate de cuivre pour déterminer l'unité du courant, en me réservant toutefois d'y recourir pour les cas où la dernière exactitude n'est pas requise. La plus grande différence des nombres de la seconde colonne de la Table des observations n'étant que de 1,5 pour 100, tandis que cette différence se monte à 2,4 pour 100 pour les nombres de la troisième colonne, on se servira comme mesure du courant, plutôt des poids perdus de l'anode par son électro-oxydation, que des poids du cuivre réduit à la surface du cathode. En additionnant les poids de cuivre perdu d'un côté et réduit de l'autre, on a en totalité 7gr,4962 de cuivre perdu et 7gr, 1743 de cuivre réduit, ce qui fait une assez grande différence de 4,5 pour 100. Le non-accord entre ces deux effets est connu depuis longtemps, et n'a pas pu échapper aux galvanoplasticiens; cependant, les

expériences ayant été toujours faites avec le sulfate de cuivre du commerce qui contient la plupart du temps de l'acide libre, adhérent aux cristaux, on ne pourra pas tenter l'explication de cette anomalie, avant d'avoir fait des expériences avec du sulfate de cuivre chimiquement pur.

(29 novembre 1850.)

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur quelques Sels et sur quelques produits de décomposition de l'Acide coménique; par M. H. How.

On sait que l'acide coménique a été découvert par M. Robiquet. En faisant bouillir la solution aqueuse de l'acide méconique, il a observé un dégagement d'acide carbonique et la formation d'un nouvel acide, qu'il regardait comme isomérique avec l'acide méconique, et qu'il nomma acide paraméconique. M. Liebig a démontré plus tard que ces deux acides avaient une composition différente, et que l'acide paraméconique de M. Robiquet devait être considéré comme un acide bibasique renfermant C¹²H⁺O¹⁰. Il lui donna le nom d'acide coménique.

L'auteur a cru devoir entreprendre une étude détaillée des sels et des produits de composition de cet acide. Nous donnerons un court aperçu des principaux résultats qu'il a obtenus.

Il prépare l'acide coménique par le procédé suivant: On dissout dans l'acide carbonique concentré le méconate de chaux brut, ou mieux le méconate acide de chaux, et l'on fait bouillir cette dissolution. Par le refroidissement de la liqueur, l'acide coménique se sépare sous la forme de grains cristallins, durs et très-colorés. Après les avoir recueillis, on les fait bouillir avec de l'eau, en ajoutant de l'ammoniaque par petites portions jusqu'à ce que tout soit dissous. On doit éviter avec soin d'ajouter un excès d'ammoniaque. Le sel ammoniacal se sépare du sein de la liqueur noire sous la forme de cristaux jaunes et durs. Par de nouvelles cristallisations, ces cristaux deviennent parfaitement incolores, et se présentent sous la forme de beaux prismes à quatre pans groupés en étoiles. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré à la solution de ce sel, l'acide coménique se précipite sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, assez dense.

On le purifie en le redissolvant dans l'eau bouillante. Par le refroidissement de la dissolution, il se sépare sous la forme de grains ou de croûtes cristallines, presque incolores. Quelquefois il se forme, dans cette solution, de courts cristaux prismatiques, ou des lames qui présentent toujours une coloration jaune-rougeâtre.

Voici la composition des coménates étudiés par M. How: Coménate acide d'ammoniaque.—Prismes à quatre pans, i ncolores, acides renfermant Az H^oO, HO, C¹²H²O⁸ + 2 Aq.

Coménate acide de potasse. — Aiguilles incolores, acides au papier de tournesol KO, HO, C¹² H²O⁸.

Coménate acide de soude. — Mamelons, quelquefois beaux prismes transparents NaO, HO, C¹²H²O⁸.

Coménate acide de chaux. — Cristaux rhomboédriques, solubles dans l'eau CaO, HO, C¹² H²O⁸ + 7 Aq.

Coménate neutre de chaux. — Poudre grenue, insoluble dans l'eau 2 Ca O, C¹² H² O⁸ + 2 HO.

Coménate acide de baryte. — Cristaux rhomboédriques, transparents, acides solubles dans l'eau bouillante Ba O, HO, C¹²H²O⁸ + 4 Aq.

Coménate neutre de baryte. — Petits prismes groupés en étoiles, insolubles dans l'eau 2 BaO, C¹² H²O⁸ + 2 HO, à 116 degrés.

Coménate acide de magnésie. - Rhomboèdres renfer-

mant MgO, HO, $C^{12}H^2O^8 + 2HO$. Le sel cristallisé renferme MgO, HO, $C^{12}H^2O^8 + 2HO + 6Aq$.

Coménate neutre de magnésie. — Poudre grenue, insoluble dans l'eau, renfermant 2 Mg O, C¹²H²O⁸+3 HO+8Aq.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans l'acide coménique délayé dans l'eau, une partie de l'acide est dissoute, et la liqueur éclaircie laisse déposer, au bout de quelque temps, des aiguilles bouillantes et incolores d'acide chlorocoménique. Pour faire cette préparation, on peut substituer à l'acide coménique libre une solution de coménate acide d'ammoniaque, que l'on traite par le chlore. La liqueur laisse déposer, au bout de quelques heures, des groupes de longues aiguilles incolores, dont la quantité augmente lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique. L'eau mère renferme de l'acide oxalique. On purifie les cristaux d'acide chlorocoménique en les lavant à l'eau froide et en les dissolvant dans l'eau bouillante, qui les laisse déposer par le refroidissement sous la forme de prismes courts à quatre pans.

La composition de l'acide chlorocoménique se représente par la formule C¹² (H³Cl) O¹⁰ + 3 Aq. Les 3 équivalents d'eau de cristallisation se dégagent à 100 degrés.

Cet acide se dissout facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il donne, avec les sels de sesquioxyde de fer, la même coloration rouge que l'acide méconique et l'acide coménique. Lorsqu'on jette un morceau de zinc dans une solution d'acide chlorocoménique, on observe un dégagement lent d'hydrogène, et la liqueur renferme du chlorure de zinc en dissolution. L'acide nitrique la décompose rapidement avec formation d'acide chlorhydrique, d'acide prussique, d'acide carbonique et d'acide oxalique. Soumis à la dissolution sèche, il noircit et se décompose en dégageant une grande quantité d'acide chlorhydrique.

L'acide chlorocoménique est un acide bibasique comme l'acide coménique; il forme deux sels d'argent : l'un, soluble dans l'eau bouillante, et cristallisable sous la forme d'aiguilles prismatiques, renferme, à l'état sec,

Ag O, HO,
$$C^{12}$$
 $\left\{ \begin{array}{l} H \\ CI \end{array} \right\}$ O⁸;

l'autre, précipité jaune floconneux, renferme, à l'état sec,

$$2\,Ag\,O\,,\,C^{12}\left\{ H\atop Cl\right\}O^{s}.$$

L'auteur a obtenu l'acide bromocoménique en traitant l'acide coménique délayé dans l'eau par du brome. Au bout de quelques heures, l'acide bromé se dépose sous la forme de beaux prismes à quatre pans, transparents et très-réfringents. Ils renferment

2 HO,
$$C^{12} \begin{Bmatrix} H \\ Br \end{Bmatrix} O^{8} + 3 Aq.$$

L'acide coménique bibasique peut former une combinaison éthérée, acide que M. How a préparé; c'est l'acide éthérocoménique. On l'obtient en délayant l'acide coménique finement pulvérisé dans l'alcool, et en y faisant passer un courant de gaz chlorhydrique. L'acide se dissout peu à peu, et la liqueur éclaircie laisse, après l'évaporation à une température inférieure à 100 degrés, un résidu cristallin d'acide éthérocoménique. Pour le purifier, on le redissout dans l'eau chaude, mais non bouillante, sous la forme de longues aiguilles prismatiques à quatre pans. L'acide éthérocoménique renferme HO, C4 H5 O, C12 H2 O8. Il se dissout dans l'eau chaude; l'eau bouillante le décompose à la longue, en alcool et en acide coménique. Il commence à émettre des vapeurs à 100 degrés, et fond à 135 degrés en un liquide brunâtre et transparent. Lorsqu'on le maintient longtemps à 135 degrés, il finit par se sublimer tout entier, et en longs prismes aplatis et très-brillants. Sadissolution aqueuse rougit la teinture de tournesol, coagule l'albumine et colore les sels de fer en rouge foncé.

En contact avec ces bases, l'acide éthérocoménique se décompose en acide coménique (et probablement en alcool), de telle sorte qu'il a été impossible à M. How de préparer avec cet acide des sels véritablement définis.

Acide coménamique. — Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une dissolution de coménate d'ammoniaque renfermant un excès d'ammoniaque, la liqueur laisse dégager de l'ammoniaque, brunit bientôt, et laisse déposer, par le refroidissement, un sédiment gris qui est le sel ammoniacal d'un acide amidé, l'acide coménamique. Pour isoler cet acide, on décompose le sel ammoniacal dissous dans l'eau bouillante par l'acide chlorhydrique, et l'on purifie par plusieurs cristallisations et par le charbon animal les cristaux bruns qui se séparent.

L'acide coménamique ainsi préparé cristallise en écailles brillantes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool faible et bouillant. M. How l'envisage comme un acide monobasique, et exprime sa composition par la formule

$$HO$$
, $Az H^2$, $C^{12} H^2 O^7 + 4 Aq$.

Dans une atmosphère sèche, les cristaux s'effleurissent en perdant de l'eau. Leur solution décompose les carbonates, elle colore les sels de sesquioxyde de fer en rouge pourpre; cette couleur disparaît par l'addition de quelques gouttes d'un acide minéral.

Le coménamate d'ammoniaque se précipite sous la forme de petits grains cristallins, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acide coménamique, de manière à ne pas la neutraliser complétement. Il renferme

L'auteur a analysé deux sels de baryte formés par l'acide coménamique. L'un renferme

Ba O,
$$Az H^2 C^{12} H^2 O^7 + 2 HO$$
;

l'autre doit être considéré, d'après l'auteur, comme un sel basique renfermant

Ba O,
$$Az H^2 C^{12} H^2 O^7 + Ba O, HO + Aq.$$

r l'Acide uroxanique, un produit de décomposition de l'Acide urique; par M. G. Stædeler (1).

Quelques acides azotés, comme l'acide hippurique et les des de la bile, ayant la propriété de se dédoubler en des non azotés et en composés azotés, tel que le glycolle, il n'était pas sans intérêt d'examiner si l'acide urique n-même pourrait, par un traitement convenable, éprouer une décomposition analogue.

M. Städeler a donc soumis cet acide à l'action de réactifs suergiques, tels que la potasse et l'acide chlorydrique, dans l'espoir de le dédoubler en urée et en un acide bibasique rion azoté, 2 HO, C⁶H²O⁸, analogue à l'acide mésoxalique. Quoique l'expérience n'ait pas réalisé cette prévision, l'auteur a cru devoir communiquer néanmoins le résultat de ses recherches, qui offrent quelque intérêt à un autre point de vue.

L'acide chlorhydrique concentré ne réagit presque pas sur l'acide urique. Après une ébullition longtemps prolongée, la liqueur renferme du sel ammoniac; mais la quantité de ce sel est très-insignifiante. La potasse caustique n'attaque l'acide urique que lentement. Quand on fait bouillir cet acide avec un excès de potasse concentrée, il se dégage de petites quantités d'ammoniaque; mais, même au bout de huit jours d'ébullition, la liqueur renferme encore une si grande quantité d'acide urique, que l'auteur a renoncé à effectuer par ce moyen la décomposition complète de cet acide. La liqueur a donc été mise de côté dans un vase non bouché; bientôt, en attirant l'acide carbonique de l'air, elle a laissé déposer de l'urate acide de potasse, et au bout d'un mois environ, des tables brillantes se sont formées dans la liqueur, en même temps que l'urate alcalin s'est dissous

⁽¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, 2° série, tonie 11, page 286, et tome IV, page 119.

peu à peu. On n'avait employé dans cette expérience que 8 à 10 grammes d'acide urique, et cependant la formation de ces cristaux a continué pendant six mois! Ils constituent le sel de potasse d'un acide particulier, que l'auteur propose d'appeler acide uroxanique.

Les eaux mères renferment, outre un peu d'uroxanate de potasse, le sel de potasse d'un autre acide azoté, peu soluble dans l'eau, et que l'acide sulfurique précipite de sa dissolution sous la forme d'une poudre cristalline blanche. L'auteur n'a pas encore étudié cet acide, qui diffère, par ses propriétés, de l'acide urique, et qui ne se produit qu'en petite quantité dans la réaction dont il s'agit. Quant à l'acide uroxanique, on l'obtient en décomposant le sel de potasse par l'acide chlorhydrique. Si l'on ajoute cet acide dans une dissolution chaude et un peu étendue d'uroxanate de potasse, l'acide uroxanique se sépare quelquefois en tétraèdres incolores et transparents, mais qu'on ne peut distinguer sacilement qu'au moyen du microscope. Par la décomposition d'une dissolution froide et étendue, on obtient ordinairement cet acide en prismes courts et disposés en étoiles, mais mal définis.

Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout assez facilement, mais non sans le décomposer et en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique. Il est tout à fait insoluble dans l'alcool. Chauffé à 100 degrés dans le vide, il dégage de l'acide carbonique et une petite quantité d'eau. A une température plus élevée, il fond en un liquide brun, dégage de l'ammoniaque et fournit ensuite, outre un produit que l'auteur regarde comme du cyanhydrate d'ammoniaque, un liquide oléagineux qui se prend en masse par le refroidissement. Il reste dans la cornue une petite quantité de charbon.

L'acide nitrique concentré ne réagit pas à froid sur l'acide uroxanique; à chaud, il le dissout sans effervescence, et par le refroidissement, on obtient de grands cristaux réguliers qui paraissent être un produit d'oxydation.

L'acide uroxanique est un acide bibasique dont la composition s'exprime, d'après l'auteur, par la formule

$$C^{10} H^{10} Az^4 O^{12} = 2 HO, C^{10} H^8 Az^4 O^{10}.$$

Il ne diffère, par conséquent, de l'acide urique que par les éléments de 6 équivalents d'eau, qu'il renferme en plus. La réaction qui lui donne naissance est exprimée d'une manière satisfaisante par la formule suivante:

$$\frac{\text{C}^{10} \text{ H}^4 \text{ Az}^4 \text{ O}^6}{\text{Ac. urique.}} + 6 \text{ HO} = \underbrace{\text{C}^{10} \text{ H}^{10} \text{ Az}^4 \text{ O}^{12}}_{\text{Ac. uroxanique.}}.$$

Il n'est pas inutile de faire remarquer que l'acide alloxanique laisse dégager de l'acide carbonique lorsqu'on fait chauffer sa dissolution aqueuse. Comme l'acide uroxanique possède la même propriété, l'auteur a cherché à faire ressortir, par la similitude des noms, cette analogie de réactions.

Dans les eaux mères où s'étaient déposés les cristaux d'uroxanate de potasse, on a trouvé, outre l'acide azoté particulier dont il a été question, de l'urée et de l'acide lantanurique. Il est probable que ces produits se forment en vertu d'une réaction secondaire de la potasse sur l'acide uroxanique.

L'équation suivante explique, d'après l'auteur, cette réaction secondaire :

L'uroxanate de potasse cristallise en tables quadrilatères, obliques, souvent très-volumineuses, et dont les angles sont tronqués. Ces cristaux possèdent un éclat nacré; ils sont très-solubles dans l'eau, mais ne se dissolvent pas dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution

aqueuse de ce sel, il se forme immédiatement un précipité blanc, cristallin, qui se redissout lorsqu'on chauffe légèrement la liqueur. Par le refroidissement, le sel cristallisede nouveau en petites paillettes.

La dissolution aqueuse de l'uroxanate de potasse est complétement neutre et ne se décompose pas par l'ébullition. Séché à 100 degrés, le sel perd 14,79 pour 100, égal à 6 équivalents d'eau de cristallisation. Sa composition est exprimée par la formule

$$2 \text{ KO}$$
, C'' H' Az' O'' + 6 Aq.

A une température supérieure à 100 degrés, il fond et se décompose en dégageant du carbonate d'ammoniaque, et en laissant un résidu coloré en noir par du charbon.

L'uroxanate de plomb, qui se dépose en petites paillettes brillantes lorsqu'on traite la dissolution du sel de potasse par le nitrate de plomb, renferme à l'état sec,

2 Pb O, C'' H' Az' O''.

Lorsqu'on chauffe l'acide uroxanique à 100 degrés, son poids diminue lentement, et il faut le chauffer longtemps à 130 degrés pour qu'il ne perde plus rien. En même temps que la couleur blanche de l'acide disparaît, son volume augmente, et il reste à la fin une masse jaunâtre compacte et hygroscopique. L'auteur a nommé cette substance uroxile; mais la réaction qui lui donne naissance et le produit luimème n'ont pas été étudiés avec assez de soin pour que sa composition et son mode de formation puissent être exprimés par des formules satisfaisantes.

Sur l'existence de la Créatinine dans l'Urine de veau; par M. N. Socoloff.

Il y a quelque temps, M. Socoloss a constaté l'existence de la créatinine dans l'urine de cheval. Depuis, il l'a trouvée dans l'urine de veau, qui renserme, comme on sait. une quantité notable d'allantoine.

Voici le procédé dont il s'est servi pour isoler ces deux principes :

L'urine, extraite des vessies pleines, a été concentrée au bain-marie, filtrée et abandonnée à elle-même. Au bout de quelques jours, elle a laissé déposer des cristaux formés principalement d'allantoïne, de phosphate de soude et d'ammoniaque. Ce mélange de cristaux a été recueilli sur un filtre lavé à l'eau froide. Le résidu blanc a été redissous dans l'eau bouillante, et a donné des cristaux parfaitement blancs d'allantoïne pure.

L'eau mère colorée, d'où le mélange de cristaux s'était déposé, a été mélangée avec de l'alcool qui en a précipité des sulfates, du mucus, et la plus grande partie des phosphates et de la matière colorante; la liqueur filtrée a été précipitée par le chlorure de calcium, pour séparer le reste de l'acide phosphorique, puis filtrée de nouveau et mélangée, par petites portions, avec une dissolution concentrée de chlorure de zinc. La combinaison de créatinine et de chlorure de zinc s'est précipitée au bout de quelques jours. En la traitant par l'hydrate d'oxyde de plomb, M. Socoloss en a retiré plusieurs grammes de créatinine. Il pense que le meilleur mode de préparation de cette substance consiste à le retirer de l'urine de veau.

Sur la Constitution et sur les produits de décomposition de la Codéine ; par Et. Anderson (1).

La codéine, découverte par M. Robiquet, a été analysée par un grand nombre de chimistes, et sa composition a été représentée par trois formules différentes. Tandis que M. Regnault a déduit de ses analyses la formule

C35 H20 Az O5,

M. Gerhardt a adopté la formule

C36 H21 Az O6,

⁽¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, nouvelle série, tome 1, page 341.

et M. Dollfus a été conduit à proposer la formule

C34 H19 Az O3.

Ces incertitudes relatives à la véritable composition de la codéine ont engagé M. Anderson à répéter avec beaucoup de soin l'analyse de cet alcaloïde.

Il l'extrait, comme on le fait toujours, des eaux mères de la morphine, après avoir précipité cette base par l'ammoniaque. Comme la quantité de codéine ne forme qu'un seizième à un trentième de la quantité de morphine, ces caux mères renferment naturellement une quantité relativement considérable de sel ammoniac. On peut en séparer la plus grande partie en évaporant la liqueur jusqu'à cristallisation. Le chlorhydrate de codéine étant moins soluble que le sel ammoniac, se dépose le premier et peut être débarrassé par l'expression des eaux mères qui l'imprègnent.

Les cristaux ainsi obtenus, qui renferment encore du sel ammoniac, sont dissous dans l'eau, et la dissolution chaude est décomposée par la potasse caustique. Une partie de la codéine se sépare immédiatement sous la forme d'un liquide huileux, tandis qu'une autre partie cristallise par le refroidissement. Par l'évaporation des eaux mères, on sépare une nouvelle quantité de codéine, et lorsque la liqueur a été réduite à un petit volume, on obtient, en dernier lieu, une cristallisation de morphine que la potasse avait retenue en dissolution. Cette existence de la morphine dans les liqueurs d'où la codéine s'est déposée avait fait penser que les deux bases étaient combinées sous la forme d'un sel double. M. Anderson ne partage pas cette opinion; car les cristaux de chlorhydrate de codéine qu'il a isolés, comme nous venons de l'indiquer, ne renferment jamais une tracc de morphine.

Quoi qu'il en soit, les cristaux de codéine que l'on obtient d'abord sont toujours plus ou moins colorés. Pour les purifier, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on dé-

colore le chlorhydrate par le charbon animal, et l'on reprécipite par la potasse. On achève la préparation en dissolvant le précipité dans l'éther un peu aqueux, mais soigneusement débarrassé d'alcool. Si l'éther renfermait de l'alcool, il abandonnerait par l'évaporation une liqueur sirupeuse qui refuserait de cristalliser.

La codéine parfaitement pure renferme, d'après les analyses de M. Anderson :

Movenne des exper.

| Carbone | 72,02 |
|-----------|--------|
| Hydrogène | 7,09 |
| Azote | 4,50 |
| Oxygène | 16,39 |
| | 100,00 |

Ces résultats s'accordent suffisamment avec la formule

C36 H21 Az O6,

proposée par M. Gerhardt.

Les cristaux de codéine qui se sont formés au sein de l'eau ou de l'éther aqueux ont souvent des dimensions considérables. Ils appartiennent au système rhomboédrique droit et présentent des modifications de formes nombreuses. Ils renferment 2 équivalents d'eau de cristallisation.

La codéine est une base puissante, elle bleuit rapidement le papier de tournesol rouge et précipite les oxydes de plomb, de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt et d'autres métaux de leurs dissolutions aqueuses. Elle est séparée de ses dissolutions par la potasse, mais il faut un grand excès de cette base; car, contrairement à ce que l'on admet ordinairement, elle n'est pas insoluble dans une solution étendue de cet alcali. L'ammoniaque la dissout également en petite quantité et ne la sépare qu'au bout de quelque temps, en petits cristaux transparents, de ses dissolutions salines.

Sels de codéine. — M. Anderson a préparé et analysé un certain nombre des sels de codéine. Le chlorhy drate se sépare de ses dissolutions étendues sous la forme de petites aiguilles groupées en étoiles; sous le microscope, ces cristaux forment des prismes à quatre pans terminés par des biseaux. Ils se dissolvent dans 20 parties d'eau à 15°,5, et dans moins de leur poids d'eau bouillante. La composition du sel se représente par la formule

A l'état cristallisé, il renferme 4 équivalents d'eau.

L'iodhydrate de codéine C³⁶ H²¹ Az O⁶, HI + 2 HO se sépare de ses dissolutions en longues aiguilles brillantes qui exigent 60 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Le sulfate de codéine C³⁶ H²¹ Az O⁶, SHO⁴ + 5 HO cristallise en aiguilles groupées en étoiles et s'obtient à l'évaporation spontanée en prismes à quatre pans. Il se dissout dans 30 parties d'eau froide et très-facilement dans l'eau chaude. La dissolution du sel pur est parfaitement neutre.

Le nitrate de codeine se dépose de l'eau bouillante sous la forme de petits cristaux prismatiques qui renferment C³⁶ H²¹ Az O⁶, Az HO⁶.

Le phosphate de codéine

s'obtient en saturant l'acide phosphorique ordinaire par la codéine, en évaporant la liqueur et la traitant par l'alcodqui se sépare instantanément sous la forme de belles pallettes ou de prismes gros et courts.

L'oxalate de codéine se dépose d'une solution saturéei chaud, sous la forme de petits prismes solubles à 15º,6 das 30 parties d'eau, et dans la moitié de leur poids d'eau, à 100 degrés. Ce sel renferme

$$C^{36} H^{21} Az O^6$$
, $C^2 HO^4 + 3 HO$.

Le sulfocyanhydrate de codéine a déjà été obtenu par M. Dollfus. Il se dépose sous forme de belles aiguilles groupées en étoiles, lorsqu'on mélange des solutions de chlorhydrate de codéine et de sulfocyanure de potassium. D'après les analyses de M. Anderson, il est formé de

C38 H21 Az O6, H C2 Az S2.

Le chlorhydrate double de codéine et de platine peut être obtenu sous forme de houppes soyeuses, en ajoutant du chlorure de platine à une dissolution étendue de chlorhydrate de codéine. Il renferme, à l'état cristallisé,

$C^{38} H^{21} Az O^{6}$, $\dot{H} Cl$, $Pt Cl^{2} + 4 HO$.

Produits de décomposition de la codéine. Action de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on dissout la codéine dans un excès d'acide sulfurique modérément concentré et qu'on laisse digérer la solution sur le bain de sable, elle se colore peu à peu et fournit un précipité lorsqu'on l'a traitée par le carbonate de soude. Les sels de codéine ne se comportent pas ainsi : le précipité qui se forme est de la codéine modifiée ou amorphe, analogue à la quinine amorphe (quinoïdine), qu'on obtient par un traitement semblable. On peut la purifier en la dissolvant dans l'alcool et précipitant la solution par l'éau. C'est une poudre grise insoluble dans l'eau; soluble dans l'alcool et précipitable par l'éther de cette dissolution. A 100 degrés, elle fond en une masse noire et résineuse. Elle se dissout avec facilité dans les acides et forme avec eux des sels amorphes, que l'on obtient après la dessiccation en masses résineuses. Elle renferme, comme la codéine,

C36 H21 Az O6.

Action de l'acide nitrique. — Lorsqu'on chauffe la codéine en poudre avec l'acide nitrique concentré, on observe une réaction très-vive. Il se dégage une grande quantité d'acide nitreux, et la dissolution prend une teinte rouge. Par

Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, T. XXXIV. (Avril 1852.)

l'évaporation au bain-marie, on obtient une masse jaur résineuse que l'auteur n'a pas encore étudiée. Si, au lieu e traiter la codéine par l'acide nitrique concentré, on ajour peu à peu cette base finement pulvérisée à de l'acide ritrique d'une densité de 1,060 et modérément chaussé, il se dégage pas de vapeurs rouges, et l'on obtient, au be de quelques minutes, un liquide jaune, dans lequel l'amoniaque, ajoutée en excès, détermine un précipité ée de nitrocodéine. On purisie cette substance en la dissolutifique charbon animal et précipitant la masse par l'ammoniaque.

La nitrocodéine cristallise de sa dissolution alcoolique sous la forme d'aiguilles soyeuses, couleur chamois clair. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'éther, et se dissout très-facilement dans l'alcool. Elle forme avec les acides des sels solubles, neutres, dont l'ammoniaque ou la potasse précipitent la base sous la forme d'une poudre cristalline. Modérément chauffée, elle fond en un liquidique qui se prend par le refroidissement en une mass cristalline. A une température un peu élevée, elle se d compose avec déflagration. Sa composition se représente y la formule

Le chlorhydrate double de nitrocodéine et de platine ferme

$$C^{36}$$
 (H²⁰, AzO⁴) AzO⁶, HCl, PtCl² + 4 HO.

Action du brome sur la codéine. — Lorsqu'on t codéine finement pulvérisée par de petites quantit bromée, la base se dissout rapidement, et il se sé bout de quelque temps, de petits cristaux de brou de codéine bromée. Des que la totalité de la cod dissoute, on ajoute de l'ammoniaque; qui précip déine bromée sous la forme d'une poudre blanc purifie par cristallisation dans l'alcool. Elle est à peine soluble dans l'eau froide, et se dissout un peu mieux dans l'eau bouillante, qui la laisse déposer, par le refroidissement, sous la forme de petits prismes terminés par des biseaux. L'alcool la dissout facilement. L'acide nitrique l'attaque. La composition de la codéine bromée s'exprime par la formule

C36 H20 Br Az O6.

C'est une base qui se combine aux acides pour former des sels cristallisables. Le bromhydrate de codéine bromée renferme C³⁶ H²⁰ Br Az O⁶, HBr + 2 HO.

Codéine tribromée. — Lorsque, après avoir transformé la codéine en codéine bromée, on continue l'addition de l'eau bromée, on obtient bientôt un beau précipité jaune formé par du bromhydrate de codéine tribromée. Pour obtenir la base elle-même, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, et l'on précipite la solution par l'ammoniaque. On la purifie en la dissolvant dans l'alcool et précipitant par l'eau. La codéine tribromée ainsi obtenue forme un précipité blanc lourd et complétement amorphe. Insoluble dans l'eau et dans l'éther, elle se dissout facilement dans l'alcool. En la fondant, on la décompose entièrement. Elle renferme C²⁶ H¹⁸ Br³Az O⁶. Elle forme des sels amorphes avec l'acide chlorhydrique et l'acide bromhydrique.

Action du chlore sur la codéine. — Pour obtenir la codéine chlorée, on dissout la codéine dans un excès d'acide chlorhydrique et l'on ajoute à la solution chaussée à 65 ou 70 degrés du chlorate de potasse sinement pulvérisé. Il se forme de la codéine chlorée, que l'ammoniaque précipite de la liqueur sous la forme d'une poudre blanche cristalline qui ressemble beaucoup à la codéine bromée. C'est une base formant des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, et qui renserme

 $C^{36}(H^{20}Cl)$ Az $O^6 + 3HO$.

Action du cyanogène sur la codéine. - Lorsqu'on fait

passer un courant de cyanogène dans une solution alcoolique de codéine concentrée, ce gaz est absorbé rapidement, et le liquide se colore en jaune et puis en brun. Abandonné à lui-même, il dépose peu à peu des cristaux, que l'on jette sur un filtre pour les laver avec une petite quantité d'alcool. On les dissout ensuite dans un mélange d'alcool et d'éther, d'où ce nouveau corps se dépose en cristaux incolores ou faiblement colorés en jaune. Ces cristaux sont la dicyanocodéine C36 H21 Az O6, 2 C2 Az, qui appartient à la même classe de combinaisons que la cyaniline. Seulement la codéine est conjuguée, dans cette combinaison, avec 2 équivalents de cyanogène, tandis que l'aniline ne se combine qu'à 1 seul équivalent de cyanogène pour former la cyaniline. La dicyanocodéine se dissout dans l'alcool absolu chaud ou dans un mélange d'alcool et d'éther, et se sépare par le refroidissement sous la forme de petites lamelles hexagonales très-brillantes. Elle est très-peu soluble dans l'eau. Les dissolutions se décomposent par l'évaporation et laissent un résidu de codéine. L'acide chlorhydrique paraît former un sel cristallisable avec la dicyanocodéine; mais ce sel est très-instable, et laisse dégager, au bout de peu de temps, de l'acide prussique.

Action des alcalis sur la codéine. — Lorsqu'on chausse à 175 degrés dans un bain d'huile la codéine avec quatre ou cinq sois son poids de chaux potassée ou iodée, il s'en dégage des vapeurs alcalines, que l'on condense facilement en les dirigeant dans un vasc rensermant de l'acide chlorhydrique. En même temps on voit se condenser sur les parois de la cornue, au-dessus de l'huile chaude, des cristaux incolores, qui deviennent bruns à l'air et à la lumière. Ces cristaux forment une base organique, que l'auteur n'a pas obtenue en quantité suffisante pour l'étudier.

Le liquide aqueux contenu dans le récipient renfermait en combinaison, avec l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque et deux autres bases volatiles, dont l'une s'est séparée à l'état d'un liquide huileux très-volatil lorsqu'on a ajouté de la potasse. Pour séparer ces deux bases volatiles, l'auteur les a transformées en sels doubles de platine, qu'il a fait bouillir avec de l'alcool dans lequel ces sels sont insolubles; il a ajouté ensuite de petites quantités d'eau dans la liqueur bouillante, jusqu'à ce que le tout se fût dissous. Par le refroidissement, un des sels de platine s'est déposé, tandis que l'autre est resté en dissolution. Le premier était du chlorhydrate double de méthylamine et de platine C² H⁵ Az, H Cl, Pt Cl², tandis que le second renfermait la base ammoniacale que M. Wertheim a obtenue en distillant la narcotine avec de la potasse et qu'il convient d'appeler propylamine. Le sel de platine soluble dans l'alcool aqueux a, en effet, donné à l'analyse des chiffres qui se rapprochent de ceux qu'exige la formule

€6 H9 Az, HCl, Pt Cl2.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Fragments d'un Mémoire de M. J.-R. Mayer, de Heilbronn, ayant pour titre : Remarques sur les forces de la nature inanimée (1).

« Si l'on frotte deux métaux l'un contre l'autre, il y a du mouvement qui disparaît et de la chaleur qui se développe; de là la question de savoir si le mouvement est la cause de la chaleur. Pour y répondre avec certitude, nous devons examiner si, dans les cas très-nombreux où il se développe de la chaleur en même temps qu'il se dépense du

⁽¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, tome XL11, page 233 (mai 1842). La théorie de la puissance motrice de la chaleur a été récemment l'objet, à l'étranger, de travaux importants qui seront analysés dans ces Annales

mouvement, le mouvement a un autre effet que la production de chaleur, et la production de chaleur une autre cause que le mouvement.

» On n'a jamais sérieusement essayé de rechercher quel est l'effet de la destruction du mouvement; sans discuter toutes les hypothèses qui pourraient être imaginées, nous ferons seulement remarquer que cet effet ne peut se trouver, en général, dans le changement d'état d'agrégation des deux corps frottés l'un contre l'autre. Si nous admettons, en effet, qu'une certaine quantité de mouvement soit employée à faire passer un corps d'un état donné m à un autre état n, en ramenant le corps de l'état n à l'état m, on devrait faire reparaître le mouvement absorbé. Par le frottement de deux plaques métalliques, nous pouvons anéantir une quantité immense de force vive; pouvons-nous imaginer qu'on retrouve quelque trace de la force vive anéantie dans la poussière métallique formée, et qu'on parvienne à l'en retirer (1)?.....

» Si l'on ne peut se rendre compte de la disparition du mouvement, sans admettre une relation de causalité entre le mouvement et la chaleur, on ne comprend pas mieux, sans cette relation, comment la chaleur se développe.

parmi les auteurs de ces travaux, les uns, adoptant complétement les idées de S. Carnot et de M. Clapeyron, admettent que dans tous les phénomènes de mouvement produits par la chaleur il n'y a jamais qu'un transport de la chaleur d'un corps à un autre, sans aucune perte ou création de chaleur. D'autres pensent, au contraire, que tout travail mécanique dû à la chaleur correspond à une consommation effective de chaleur, et que d'un autre côté tout travail produit par un agent mécanique peut servir à créer de la chaleur; de telle façon qu'il y ait transformation du travail ou de la force vive en chaleur, et réciproquement. Cette idée nouvelle paraît avoir été énoncée pour la première fois d'une manière un peu précise dans le Mémoire de M. J.-R. Mayer, dont nous insérons ici les principaux passages.

⁽¹⁾ Il est facile de voir que M. Mayer donne à l'expression mouvement (Bewegung), le sens qui est généralement donné en mécanique au mot travail (Arbeit). Cela résulte d'ailleurs de quelques explications qui se trouvent au commencement de son Ménioire.

- » D'après des expériences qui me sont propres, l'eau éprouve une élévation de température sensible lorsqu'on l'agite fortement. L'eau échaussée (de 12 à 13 degrés centigrades) par l'agitation, s'est dilatée; la production de chaleur n'est donc pas l'effet d'une diminution de volume. D'ailleurs, par une agitation indéfiniment prolongée, on développe ainsi une quantité indéfinie de chaleur : d'où peut-elle venir?.....
- » S'il est démontré que, dans beaucoup de cas, la disparition du mouvement n'a pas d'autre suite appréciable qu'une production de chaleur, nous devons préférer l'hypothèse d'une relation de causalité à l'hypothèse qui ferait de la chaleur un effet sans cause, et du mouvement une cause sans effet.
- » Dans les machines hydrauliques, le mouvement, en se détruisant, produit une quantité considérable de chaleur; réciproquement, la machine à vapeur transforme la chaleur en mouvement. La locomotive et le convoi qu'elle entraîne peuvent se comparer à un appareil distillatoire; la chaleur développée dans la chaudière passe à l'état de mouvement, et une partie se dégage à l'état de chaleur sur les axes des roues échaussés par le srottement.....
- » En considérant les relations qui existent entre la chaleur et le volume des gaz, on peut calculer quelle est la quantité de chaleur dégagée par une compression qui correspond à un abaissement donné d'une colonne de mercure donnée. On trouve ainsi qu'un poids de 365 kilogrammes, abaissé de 1 mètre, dégagerait une quantité de chaleur susceptible d'échausser 1 kilogramme d'eau de 0 à 1 degré centigrade. Réciproquement, cette quantité de chaleur devrait produire le travail nécessaire pour élever un poids de 365 kilogrammes à une hauteur de 1 mètre. »

Cette élévation d'un poids de 365 kilogrammes à la hauteur de 1 mètre constitue ce que M. Mayer a nommé l'équivalent mécanique de la chaleur. Mémoire sur les effets calorifiques des courants magnéto-électriques, et sur l'Équivalent mécanique de la chaleur; par M. Joule (1).

On sait qu'un courant électrique élève la température des fils conducteurs qu'il traverse, et que la quantité de chaleur dégagée est proportionnelle au carré de l'intensité du courant. M. Joule s'est proposé d'étendre aux courants magnéto-électriques cette loi, qu'il avait d'abord démontrée pour les courants voltaïques ordinaires; mais en même temps il a envisagé la question sous un point de vue nouveau. Lorsqu'un conducteur se meut au voisinage d'un aimant, il y a induction d'un courant si le conducteur mobile fait partie d'un circuit fermé, et ce courant échausse le conducteur mobile où il est induit, aussi bien que les conducteurs fixes qu'il traverse. Or, on peut regarder la chaleur dégagée dans cette portion mobile, comme un effet du mouvement; et si l'on admet la transformation réciproque du travail mécanique en chaleur, il est naturel de rechercher quel est le travail mécanique nécessaire pour développer par ce moyen une unité de chaleur. On obtiendra ainsi une détermination de l'équivalent mécanique de chaleur (2).

Tel a été l'objet des expériences de M. Joule.

Le courant magnéto-électrique était produit par l'induction d'un gros électro-aimant fixe sur un petit électro-aimant

⁽¹⁾ Philosophical Magazine, 3e série, tome XXIII, pages 263, 347 et 435; octobre, novembre et décembre 1843.

⁽²⁾ Il est essentiel de remarquer que le travail mécanique dont il s'agit n'est pas du tout le travail nécessaire pour vaincre les résistances passives qui existent toujours dans tout appareil mobile; c'est le travail équivalent au travail des actions que l'aimant exerce sur le courant induit dans le conducteur mobile. On sait que ces actions tendent toujours à s'opposer au mouvement d'où résulte l'induction, et qu'en conséquence un travail mécanique est continuellement nécessaire pour entretenir le mouvement. Si le conducteur mobile ne fait pas partie d'un circuit fermé, il n'y a ni courant induit ni chaleur dégagée; mais il n'y a pas non plus de travail mécanique équivalent.

V.

mobile. Ce dernier était formé de six plaques de fer doux de 12 centimètres de longueur, 28 millimètres de largeur et 1 mm, 6 d'épaisseur, réunies ensemble, mais isolées les unes des autres par de la soie enduite de gomme laque. On avait enroulé autour environ 19 mètres d'un fil de cuivre de 1 mm, 4 de diamètre. Pour l'expérience, l'électro-aimant était introduit dans un tube de verre rempli d'eau, qu'on fermait avec un bouchon et qu'on fixait dans une position horizontale au-dessus d'un axe vertical mobile. Les extrémités du fil de l'électro-aimant sortaient du tube de verre et se rendaient à un commutateur placé sur l'axe qui établissait la communication avec le galvanomètre. Avant de Placer le tube l'on déterminait la température de l'eau, à l'aide d'un thermomètre à mercure donnant les cinquantièmes de degré (Fahrenheit). Ensuite on faisait tourner l'électro-aimant pendant un quart d'heure, avec une vitesse peu près constante de six cents tours par minute, on le retirait, et l'on déterminait de nouveau la température de l'eau. La variation observée était la dissérence entre l'élévation de température produite par le courant magnéto-€lectrique et le refroidissement dû aux actions extérieures. Pour estimer l'effet de cette dernière cause, on recommen-Sait immédiatement l'expérience, après avoir interrompu e courant qui circulait autour de l'électro-aimant fixe, de Escon que la température ne dût varier que par suite des actions extérieures. Connaissant d'ailleurs le poids de l'eau Contenue dans le tube (environ 300 grammes), le poids et 💶 chaleur spécifique du tube, du fer doux et du fil de Cuivre, on calculait aisément la quantité de chaleur dégagée.

M. Joule a fait usage de divers électro-aimants fixes. Le plus puissant était formé d'une grosse lame de fer de 81 centimètres de longueur, 20 centimètres de largeur et 12 millimètres d'épaisseur, recourbée en fer à cheval, et autour de laquelle on avait enroulé un faisceau de 21 fils de cuivre

ayant chacun 96 mètres de longueur et 1^{mm}, 2 de diamètre. Les deux extrémités du fer à cheval se trouvaient au-dessus et au-dessous de l'électro-aimant mobile. Lorsqu'on faisait passer dans les fils le courant d'une pile de 10° éléments de Daniell réunis en cinq couples, l'élévation de température était de 2°,39 (Fahrenheit) si les deux extrémités du filde l'électro-aimant mobile communiquaient immédiatement ensemble, et de 1°,84 (Fahrenheit) si le galvanomètre était introduit dans le circuit.

Enfin, pour apprécier l'effet calorifique des courants induits dans le fer doux de l'électro-aimant, M. Joule fit quelques expériences en laissant ouvert le circuit induit. Il obtint ainsi une élévation de température assez faible, qui lui parut varier propertionnellement au carré de l'intensité de l'électro-aimant fixe. Cette loi permit de corriger toutes les expériences, de manière à obtenir les quantités de chaleur dégagées uniquement par le courant induit dans le fil de cuivre.

L'ensemble des expériences confirma la loi précédemment découverte. L'échaussement parut proportionnel au carré de l'intensité du courant induit mesuré au galvanomètre.

Pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur au moyen de ces phénomènes, il fallait ensuite mesurer directement le travail nécessaire pour entretenir la vitesse de rotation qu'on donnait, dans les expériences, à l'électro-aimant mobile. A cet effet, M. Joule enroula autour de l'axe de l'électro-aimant mobile un fil qu'il fit ensuite passer sur une poulie en attachant un poids à l'extrémité. La descente du poids mit en mouvement l'appareil, et en faisant varier la masse du poids suspendu, on parvint à produire une vitesse à peu près constante de six cents tours par minute sous l'influence de l'électro-aimant fixe. Mesurant en même temps la vitesse à peu près uniforme avec laquelle le poids descendait, on put calculer le travail mécanique

nécessaire pour entretenir, pendant un quart d'heure, cette vitesse de six cents révolutions par seconde. L'expérience étant recommencée, après avoir retiré l'électro-aimant, on mesura le travail absorbé par les résistances passives, et en le retranchant du précédent, on obtint la valeur du travail mécanique équivalent à la chaleur dégagée par le courant induit dans le fil de l'électro-aimant. Cette quantité de chaleur pouvait aisément se calculer d'après les résultats de la première partie des expériences, et l'on en déduisait ensuite le travail mécanique équivalent à une unité de chaleur.

Les résultats des expériences n'ont pas été très-concordants. M. Joule a fait huit déterminations, d'après lesquelles la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0 à degré la température de 1 kilogramme d'eau, a été équivalente au travail nécessaire pour élever à 1 mètre de hauteur les nombres de kilogrammes qui suivent : 492, 550, 572, 500, 564, 322, 408 et 473. La moyenne est de 460.

M. Joule termine son Mémoire par les remarques suivantes :

« Nous serons obligés d'admettre que Rumford eut raison en attribuant la chaleur dégagée par le forage d'un canon au frottement plutôt qu'au changement de capacité calorifique du métal. J'ai prouvé moi-même expérimentalement qu'il y a de la chaleur dégagée par le passage de l'eau à travers des tubes étroits. Mon appareil était un piston percé de petits trous, et mobile dans un cylindre de verre qui contenait de l'eau. J'ai obtenu ainsi pour l'équivalent mécanique de la chaleur le nombre 423.

» Dans une conversation récente avec M. John Davy, j'ai appris que ce savant avait pensé autrefois qu'une partie de la chaleur animale était due au frottement du sang contre les veines et les artères; mais qu'ayant trouvé une idée semblable dans la Physiologie de Haller, il avait cessé de s'en occuper. Il est hors de doute que ce frottement pro-

duit de la chaleur; mais on doit regarder la force mécanique absorbée par le frottement comme produite par la combinaison de l'oxygène et du sang veineux, de telle façon que la chaleur totale du système peut toujours être rapportée à des actions chimiques. Mais si l'animal était occupé à faire mouvoir une machine ou à gravir une montagne, je pense qu'en proportion de l'effort musculaire dépensé, il y aurait une diminution de la chaleur développée dans le système par une quantité donnée d'action chimique.

» Je ferai remarquer, en terminant, que mes expériences modifient les vues que j'avais précédemment émises sur l'origine électrique de la chaleur chimique. J'avais essayé de prouver que, dans la combinaison de deux atomes, la chaleur dégagée était exactement celle qui aurait été fournie par le courant électrique dû à l'action chimique considérée, et était proportionnelle à l'affinité chimique. Maintenant, je croirais plutôt que ce n'est pas la force d'affinité, mais le travail mécanique développé par le rapprochement des atomes, qui est la source de la chaleur. »

| | 9 HEORES DO MATIN. | LIN | | MIDI. | 1 | 3 HEUR | 100 L | B. | 9 HEUR. | 9 HEURES DU SOIR. | IB. | THERMOMÈTE | ометв | ÉTAT DU CIEL | VENTS |
|--------|--------------------|------|--------|---------|------|--------|------------------|------|-----------------|-------------------|------|------------|---------|---------------------|---------------|
| a 0°. | Therm, extér. | Hygr | Barom. | Therm. | Иувг | Barom. | Therm. extér. | Hygr | Barom. a 0°. | Therm. | HYEr | Maxim. | Minim | A MIDI | MIDI. |
| 185,79 | + | | 755,07 | + 7.0 | | 754,46 | + 6,8 | | 754,18 | + 5,5 | | + 7.8 | 0.0 | Nuageux | 8. 0. |
| | 9'9+ | | 731,51 | 0'6 + | | 751,21 | + 6,8 | | 753,09 | + 3,1 | | 4 9.8 | + 55,20 | Pluie, morrosses on | 0. |
| | 6,5 + | | 756,48 | + 5,1 | | 787,89 | + 0,5 | | 761,39 | + 1,01 | | 4 5.5 | + 0,5 | Tres-nuageux | N. |
| 765,76 | + 1,0 | | 766,63 | + 8,4 | | 766,70 | 0'4 + | | 769,14 | 9.0 + | | + 4,0 | - 2,0 | Веап | E. |
| 81,27 | 8.0 + | | 773,58 | + 3,3 | | 771,73 | 8,4 + | | 772,79 | + 0,7 | | 0,8 + | 1.5 | Beau | E. N. E. |
| 773,43 | + 0.5 | | 773,30 | + 3,0 | | 772,93 | + 3,4 | | 773,45 | 4 | | + 3.4 | 1,8 | Nuageux | E. N. E. |
| 772,30 | + 20,8 | | 771,15 | + 7.8 | | 769.32 | +10,6 | | 768,66 | 9'8+ | | +11,3 | - 0.9 | Beau | |
| 768,03 | + 4.7 | | 767,91 | to'es + | | 765,43 | +12,8 | | 765,59 | + 5,7 | | +13.1 | + 100+ | Bean | |
| | + 5,1 | | 764,63 | +11,1 | | 763,30 | +13,4 | | 764,08 | 9'9+ | | +13,5 | + 2,1 | Beau | |
| 764,30 | + 5,3 | | 764,01 | + 9.3 | | 763,03 | +19.3 | | 763,00 | 0,6 + | | +12,4 | 4 2.8 | Beau | 1. E. |
| 762,42 | 100 | | 761,30 | + 4.1 | | 761,00 | + 8,7 | | 789,19 | + 4.4 | | 4 8.8 | 6.0 + | Couvert | N. |
| 762,13 | + 3,7 | | 762,27 | £ 6,2 | | 761,73 | + 7,9 | | 763,39 | 1 8,5 | | + 8,2 | + 1.0 | Tres-nuagenx | N. E. fort. |
| 764,08 | + 8,8 | | 763,83 | + 5,1 | | 763,16 | + 6,6 | | 765,67 | + 1,51 | | + 1.4 | + 0.5 | Nuageux.s | N. E. forf. |
| 765,79 | 100 | | 765,81 | 0,0 | | 164.74 | + 8,0 | | 765,69 | | | + 2,0 | 4'5 | Beau | E. N. E. |
| 766,40 | 10 - | | 766,01 | + 5,6 | | 764,93 | + 8,19 | | 765,82 | + 11.4 | | + 8 + | 1 9.7 | Воап | |
| 09,492 | + 8,2 | | 764,07 | + 7.7 | | 762,94 | + 8,7 | | 763,37 | + 6,1 | | × × × | + 3,0 | Couvert | N. E. |
| 763.71 | 4 7.8 | | 763,43 | + | | 769,83 | + 6,6 | | 763.04 | | | +10.1 | | Beau | Ä |
| 761.76 | + 3.8 | | 760,43 | ÷ • • | | 758,93 | +10,9 | | 758,38 | + 0,4 | | 0,114 | | Dans | |
| 758,84 | + 8.8 | | 758,18 | 000 | | 757,07 | +10,3 | | 700 00 | + 4 | | 1 1 1 | | | N. E. |
| 760,16 | + 6.5 | | 759,96 | + | | 759,46 | 12,0 | | 761 94 | 1 4 | | +150 | + - | Bean | aj o |
| 762,30 | 1,6,7 | | 761,50 | 113.8 | | 700 63 | +14.8 | | 760.83 | +10.5 | | +15.9 | + + | | i d |
| 762,67 | 0'8 + | | 762,00 | +18.9 | | 756.63 | +17.5 | | 756.09 | +10,9 | | 417,8 | 41.4 | | i |
| 759,56 | 6,9 + | | 737,01 | +16.7 | | 751.30 | +18.8 | | 751.71 | 8,6 + | | +18,8 | 4 9.4 | Кеап | S. S. E. |
| 754,00 | +11,1 | | 702,07 | + 6,5 | | 753,51 | + 7.8 | | 753,63 | + 4,4 | | 4 7.9 | | Веац | N. E. |
| 154,31 | + 3,8 | | 481.89 | + 6,3 | | 730,49 | + 7,3 | | 750.25 | + 4.8 | | + 4,4 | 0.5 | Convert | N. E. |
| 752,01 | + 3,4 | | 448.00 | 4 7.0 | | 746.69 | + 8,5 | | 746,33 | 4 | | + 8,3 | 0'0 | Beau | E, |
| 748,98 | + 3,8 | | 446.50 | +12,3 | | 746,00 | +13,2 | | 745,87 | 9,6 | | +13,4 | + 0,7 | Eclaircies | E.S.E. |
| 746,64 | + 4,3 | | 46.35 | +13,2 | | 744.08 | +14.1 | | 749,23 | +12,4 | | +14,8 | 4 7.0 | Tres-nuagent | ó |
| 743,17 | +11,0 | | 46 674 | +16,8 | | 743,66 | +17,8 | | 744,34 | +13,0 | | +18,2 | +11,6 | Courert | 8.0. |
| 643,71 | +11,0 | | 744.84 | _ | | 745,68 | +13.2 | | 749,10 | 4-11,9 | | +14,6 | +10,8 | Pluie abondante | S. |
| 14,11 | +11,8 | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 100 | 1 | 1: | 1 | | |
| 1 3 | 2.0 | | 764,26 | 6'9 + | | 763,59 | + 8.0 | | 169.00 | + - | | 960 | + 0,8 | Moy du 1 | Pluie en cent |
| 784.43 | + 00 | | 762,50 | 9'9 + | | 761,63 | 9,6 | | 762,33 | n o | | + | | 90 | |
| 763,99 | 1 + + | | 751,67 | +12,3 | | 780,86 | +13,4 | 1 | 751,05 | 1 | 1 | +18,8 | + 3.5 | Moy. du 21 au 31 | Terr. 3,384 |
| | 1 | 1 | 00 000 | 1 8 4 | | 758.64 | +10,1 | | 759.04 | 0'9 + | | + 7,8 | +1.7 | Moyenne du mois | 8.4 + |

PARTIES - MITATIO - MATERIAL - MITATIO TORT

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXXIV. (3° Série.)

| | Pages. |
|---|--------|
| Recherches sur la constitution de l'atmosphère ; par M. Lews. | 5 |
| Mémoire sur les acides aspartique et malique; par M. L. | |
| PASTEUR, | 30 |
| Mémoire sur l'induction électrodynamique; par M. RICCARDO | |
| Felici (de Pise) | 64 |
| Sur la production directe des hydracides, à l'aide des corps | • |
| poreux; par M. B. Corenwinder | 77 |
| Note sur la vitesse du son; par M. A. Bravais | 82 |
| Extrait d'une Lettre de M. le colonel Joaquin Acosta | 89 |
| Note sur les sels ammoniaco-cobaltiques suroxygénés; par | , |
| M. E. Fremy | go |
| Sur l'explication du phénomène des couronnes; par M. E. | J |
| VERDET | 129 |
| Note sur l'absorption des ulmates solubles par les plantes; | - J |
| par M. J. Malaguti | 140 |
| Note sur les combinaisons de quelques amides; par M. V. | - 1 |
| Dessaignes | 143 |
| Mémoire sur le cyanure double de potassium et d'argent, et | • |
| sur son rôle dans l'argenture électrochimique; par M. H. | |
| BOUILHET | 153 |
| Observations sur les propriétés optiques des micas et sur | |
| leur forme cristalline; par M. H. DE SENARMONT | 171 |
| Mémoire sur la diffusion de la chaleur; par MM. F. DE LA | - 1 |
| PROVOSTAYE et P. DESAINS | 192 |
| Observations météorologiques du mois de novembre 1851 | |
| Observations météorologiques du mois de décembre 1851 | |
| Nouvelles recherches sur l'acide hypériodique et les hypé- | |
| riodates; par M. Langlois | 257 |
| Recherches sur la populine (Extrait d'une Lettre de M. PIRIA | , |
| à M. Dumas) | 278 |
| à M. Dumas) | - 1 |
| binaisons chimiques, et sur la théorie des piles formées | |
| avec un seul métal et deux liquides différents; par M. Ca. | |
| MATTEUCCI | 281 |
| Recherches sur les eaux employées dans les irrigations; par | |
| MM. Eug. Chevandier et Salvétat | 301 |
| Nouveau mode de séparation de l'acide phosphorique d'avec | |
| les acides métalliques; par M. ALVARO REYNOSO | |
| Observations météorologiques du mois de janvier 1852 | 35 |

| (511) | Pages |
|--|------------------------------------|
| Observations météorologiques du mois de février 1852 Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les ac- tions chimiques et moléculaires; par MM. PA. FAVEE et | 3 5 6 |
| JT. SILBERMANN | 357 |
| M. H. Jacobi Note préliminaire sur la mesure du courant galvanique par | 451 |
| la décomposition du sulfate de cuivre; par M. H. JACOBI. Observations météorologiques du mois de mars 1852 | 509 |
| Mémoires sur la Chimie publiés à l'étran; Extraits par M Adolphe WURTZ. | ger. |
| Sur le stibéthyle, un nouveau radical organique renfermant | |
| de l'antimoine; par MM. Loewic et Schweizer | 91 |
| Sur le stibméthyle et ses combinaisons ; par M. LANDOLT | 226 |
| Recherches sur quelques produits dérivés de l'acide hippu- | |
| rique; par MM. Nicolas Socoloff et Adolphe Strecker | 232 |
| Sur l'équivalent du phosphore; par M. Schrötter | 323 |
| Recherches sur quelques huiles employées dans la parfu- | |
| merie; par M. AW. Hofmann | 325 |
| DELFFS | 328 |
| par M. TH. ANDERSON | 332 |
| de l'acide coménique; par M. H. How | 484 |
| cide urique; par M. G. STEDELBR | 489 |
| Sur la constitution et sur les produits de décomposition de la codéine; par M. Anderson | 49 ² 49 ³ |
| Mémoires sur la Physique publiés à l'étrang | |
| Extraits par M. VERDET. | jer. |
| - | 5 |
| Mémoire sur les courants thermo-électriques; par M. Magnus. | 105 |
| Note sur la réfraction conique intérieure; par M. Beer De l'action de l'électricité ordinaire sur les corps cristallisés; | 114 |
| par M. Knoblauch | 117 |
| matigues; par M. Baocu | 119 |
| courants électriques; par M. Wiedemann | 121 |
| sous-sulfure de cuivre; par M. Hittoriff | 124 |

| Page |
|---|
| Sur les propriétés diamagnétiques de la flamme et des gaz; |
| Recherches expérimentales sur l'électricité, 25° série; par M. FARADAY |
| Memoire sur la dilatation de quelques corps solides par la |
| chaleur; par M. Hermann Kopp |
| M. ÉLIE WARTMANN |
| Comparaison du magnétisme de l'oxygène et du magnétisme du fer; par M. PLUCKER |
| Sur la polarité magnétique et la force coercitive des gaz; |
| Second Mémoire sur les propriétés magnétiques des gaz; par |
| M. PLUCKER |
| Fragments d'un Mémoire de M. JR. Mayer, de Heilbronn, ayant pour titre: Remarques sur les forces de la nature |
| inanimée |
| triques et sur l'équivalent mécanique de la chaleur; par M. Joule |
| Table des matières du tome XXXIV |
| PLANCHES. |
| Pl. I. — Mémoire sur les acides aspartique et malique. — Mémoire sur les courants thermo-électriques. |
| Pl. II. — Observations sur les propriétés optiques des micas et sur leur forme cristalline. |
| Pl. III. — Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires. |
| ERRATA. |
| |
| Page 92, lignes 6 et 7, au lieu de 5 p. 100 de tartre brut, et de 4 p. 100 d'antimoine, lisez 5 parties de tartre brut, et de 4 parties d'antimoine. Page 124, ligne 1re de la note, au lieu de LXXXI, lisez LXXXIV. Page 197, tableau II, 3° colonne, ligne 2, au lieu de 0,26, lises 0,236. Page 276, tableau n° I, 1re colonne, ligne 6, au lieu de 20, lises 30. Page 278, ligne 15, au lieu de Vérutrine, lisez Vératrine. |
| Page 287, ligne 14, au lieu de 80 centimètres cubes, lises 0,80 centimètres cubes. |

PARIS. -- IMPRIMERIE DE BACHELIER,

Rue du Jardinet, nº 12.













